

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2000年12月28日 (28.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/78839 A1

(51) 国際特許分類: C08G 63/06, D01F 6/62

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04000

(22) 国際出願日: 2000年6月19日 (19.06.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/172414	1999年6月18日 (18.06.1999)	JP
特願平11/205836	1999年7月21日 (21.07.1999)	JP
特願平11/205838	1999年7月21日 (21.07.1999)	JP
特願平11/210370	1999年7月26日 (26.07.1999)	JP
特願平11/216585	1999年7月30日 (30.07.1999)	JP
特願平11/259914	1999年9月14日 (14.09.1999)	JP
特願平11/264727	1999年9月20日 (20.09.1999)	JP
特願平11/273086	1999年9月27日 (27.09.1999)	JP
特願2000/609	2000年1月6日 (06.01.2000)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘紡株式会社 (KANEBO, LIMITED) [JP/JP]; 〒131-0031 東京都墨田区墨田五丁目17番4号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 梶山宏史 (KAKIYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県防府市

鐘紡町6番9-106号 Yamaguchi (JP). 上田秀夫 (UEDA, Hideo) [JP/JP]; 〒747-0822 山口県防府市勝間1丁目3番19-1号 Yamaguchi (JP). 吉田広治 (YOSHIDA, Hiroji) [JP/JP]; 〒444-0244 愛知県岡崎市下青野町字井戸尻84-1 Aichi (JP). 小椋東一 (OGURA, Toichi) [JP/JP]; 〒476-0002 愛知県東海市名和町同イ1-6-101 Aichi (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYLACTIC ACID RESIN, TEXTILE PRODUCTS OBTAINED THEREFROM, AND PROCESSES FOR PRODUCING TEXTILE PRODUCTS

(54) 発明の名称: ポリ乳酸樹脂およびそれらからなる繊維製品並びに繊維製品の製造方法

(57) Abstract: A polylactic acid resin suitable for use especially in textile products; textile products obtained from the resin as a raw material (a fiber, multifilament, monofilament, staple, false-twist yarn, long-fiber nonwoven fabric, etc.); and processes for producing these textile products. The polylactic acid resin is a resin consisting mainly of a polylactic acid and is characterized in that it is linear, has an L-isomer content of 95 mol% or higher, an Sn content of 30 ppm or lower, a monomer content of 0.5 wt.% or lower, and has a relative viscosity of 2.7 to 3.9 or has a weight-average molecular weight of 120,000 to 220,000 and a number-average molecular weight of 60,000 to 110,000. The textile products each comprises the polylactic acid resin as the main material. The textile products each comprises a polylactic acid excellent in processability and fiber properties and free from problems in practical use.

[続葉有]

WO 00/78839 A1



(57) 要約:

本発明は、特に繊維製品用途に好適に用いられるポリ乳酸樹脂及びその樹脂を原料とする、繊維製品（繊維、マルチフィラメント、モノフィラメント、ステープル、仮燃糸、長繊維不織布等）並びにそれらの繊維製品の製造法に関する。

より具体的には、主としてポリ乳酸からなる樹脂であって、直鎖状であり、L体が95モル%以上であり、Snの含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であって、相対粘度が2.7～3.9であるか、重量平均分子量が120000～220000且つ数平均分子量が60000～110000である事を特徴とするポリ乳酸樹脂、主としてこれらのポリ乳酸樹脂を原料とする繊維製品並びにこれらの繊維製品の製造方法である。

本発明により、操業性に優れ、繊維物性に優れる、実用上問題のないポリ乳酸からなる繊維製品とその製造方法が提供される。

明 細 書

ポリ乳酸樹脂およびそれからなる繊維製品並びに繊維製品の製造方法

技術分野

本発明は、主としてポリ乳酸からなる樹脂、およびその樹脂を原料とする繊維製品、並びにその繊維品の製造方法に関するものである。

背景技術

現在最も広く利用されている繊維素材は、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルや、6 ナイロン、6 6 ナイロンに代表されるポリアミドなどの合成樹脂である。

合成樹脂は、大量かつ安価に製造できるというメリットがある反面、廃棄方法をめぐる問題がある。すなわち、上述の合成樹脂からなる繊維は自然環境下では殆ど分解せず、焼却すると高い燃焼熱が発生する恐れがある。

このような背景の下、生分解性を有する合成樹脂であるポリカプロラクトンやポリ乳酸等を繊維用途に利用する提案がなされている。確かにこれらの合成樹脂には優れた生分解性があるが、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどの従来から広く用いられている非分解性の合成樹脂に比べて実用性が低く問題が多い。

例えば、製造工程時（紡糸、延伸、仮熱加工時等）の工程通過性が悪い。得られる繊維製品が従来の合成繊維に較べて強度、伸度等の物性面で劣る、などの問題がある。

本発明者らは、ポリ乳酸の物性を厳しく吟味し、特に繊維製品用途に好適に用いられるポリ乳酸樹脂を発明した。又、特定の物性のポリ乳酸を用いることにより、操作性と物性に優れるポリ乳酸繊維製品及びその製造方法を発明した。本発明の目的とするところは、操作性に優れ、繊維物性に優れる、実用上問題のないポリ乳酸からなる繊維製品とその製造方法を提供することにある。

発明の開示

上述の目的は、主としてポリ乳酸からなる樹脂であって、直鎖状であり、L体が95モル%以上であり、すず(Sn)の含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であり、相対粘度(η_{rel})が2.7~3.9である事を特徴とする、ポリ乳酸樹脂、並びに、主としてポリ乳酸からなる樹脂であって、直鎖状であり、L体が95モル%以上であり、Snの含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であり、重量平均分子量(Mw)が120000~220000且つ数平均分子量(Mn)が60000~110000である事を特徴とする、ポリ乳酸樹脂と主としてこれらのポリ乳酸樹脂を原料とする繊維製品によって達成される。

発明を実施するための最良の形態

<ポリ乳酸樹脂>

先ず最初に本発明のポリ乳酸樹脂と繊維及びその製造方法について説明する。

本発明のポリ乳酸樹脂は、(1)主としてポリ乳酸からなる樹脂であって、直鎖状であり、L体が95モル%以上であり、Snの含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であり、 η_{rel} が2.7~3.9である事を特徴とする、ポリ乳酸樹脂。

(2)主としてポリ乳酸からなる樹脂であって、直鎖状であり、L体が95モル%以上であり、Snの含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であり、Mwが120000~220000且つMnが60000~110000である事を特徴とする、ポリ乳酸樹脂であり、本発明のポリ乳酸繊維とその製造方法は下記の構成要件からなるものである。

(3)上記(1)又は(2)に記載のポリ乳酸樹脂からなる事を特徴とするポリ乳酸繊維。

(4)ポリ乳酸繊維を製造するに際して、(1)又は(2)に記載のポリ乳酸を用い、これを溶融紡糸する事を特徴とするポリ乳酸繊維の製造方法。

本発明に用いるポリ乳酸は直鎖状の構造を有する。すなわち分岐構造を殆ど持たないものである。従来提案では、溶融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳

酸を重合する際に少量の分岐剤を添加する事が行われていた。しかしながら、ポリ乳酸繊維の製造に際しては、原料樹脂の分岐構造は、通常のポリエステル繊維に比べて、はるかに紡糸操作性にマイナスに作用する事が本発明者等によって確認された。すなわち分岐構造が僅かでも存在するポリ乳酸は紡糸時の操作性が悪く、得られる繊維も引張強度が弱いという問題がある。

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良い。何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸操作性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

本発明に用いるポリ乳酸はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメソラクチドを原料とするものであるが、L体の比率が95モル%以上のものであることが肝要である。これはD体の比率が多くなると非晶構造になり、紡糸・延伸工程で配向結晶が進まず、得られる繊維の物性が劣る為である。特に引張強度が著しく低下し、一方沸水収縮率が過大となり、実用上使用する事が不可能である。

本発明に用いるポリ乳酸は、ポリマー中のSnの含有量が30ppm以下である必要があり、好ましくは20ppm以下である。Sn系の触媒はポリ乳酸の重合触媒として使用されるが、30ppmを超える量が存在すると、紡糸時に解重合が起きてしまい、口金濾過圧が短時間で上昇し、紡糸操作性が著しく低下する。

Snの量を少なくする為には、重合時に使用する量を少なくしたり、チップを適当な液体で洗浄すればよい。

本発明に用いるポリ乳酸は、モノマーの含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下である。本発明に言うモノマーとは後述するGPC分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマー量が0.5重量%を超えると操作性が著しく低下する。これはモノマー成分が熱により分解する為、ポリ乳酸の耐熱性を低下させるからであると考えられる。

ポリ乳酸中のモノマー量を少なくする為には、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引して未反応のモノマーを取り除く、重合チップを適当な液体で洗浄する、

固相重合を行うなどの方法を行う。

本発明に用いるポリ乳酸は、その重量平均分子量 M_w が好ましくは120000～220000であり、数平均分子量 M_n が好ましくは60000～110000である。分子量がこの範囲にあると優れた紡糸性、十分な引張強度を得る事ができるが、この範囲外であると紡糸時の分子量低下が大きく、十分な引張強度を得る事ができない。

本発明に用いるポリ乳酸は、その相対粘度 (η_{rel}) が2.7～3.9である。この範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり、十分な引張強度を得る事ができず、逆に高くなると紡糸温度を上げねばならず、紡糸時の熟劣化が大きい。

相対粘度は、紡糸による低下率が低い程良く、例えばマルチフィラメントの場合、粘度低下率は7%以下であることが好ましい。7%以下の場合、紡糸時のポリマーの分解が殆ど無く、紡糸時の糸切れ等の発生もないため紡糸性が良く、延伸工程での引張強度も特に強くなるからである。

製造した糸の引張強度としては、3.5 cN/dtex以上を達成していることが、実生産上は、好ましい。

本発明のポリ乳酸繊維としては、具体的にはマルチフィラメント、ステープルファイバー、スパンボンド、モノフィラメント、フラットヤーン等が挙げられる。

本発明の繊維を得る方法は、従来公知の熔融紡糸法による。

本発明の樹脂を用いてポリ乳酸繊維を製造すれば、操作性と繊維物性に優れる生分解性繊維を得る事が出来る。すなわち、耐熱性に優れ熟劣化による紡糸性低下がなく、口金寿命も十分に長く、糸切れが発生せず、さらに毛羽立ちがなく、強度、伸度、沸収等の物性値がポリエステル、ナイロン繊維並みの物性を有するポリ乳酸繊維を得る事ができる。

以下、実施例により具体的に本発明を説明する。最初に、ポリマー物性の分析方法を紹介する。

<分子量><モノマー量>

試料を10mg/mLの濃度になるようクロロホルムに溶かす。クロロホルムを溶媒としてWaters LC Model I plusによりGPC分析を行い M_w 、 M_n を測定した。検出器はRIを用い、分子量の標準物質としてポ

リスチレンを用いた。

なお、分子量 1000 以下の成分の割合からポリマー中のモノマー量を算出した。

<相対粘度 η_{rel} >

フェノール/テトラクロロエタン = 60/40 (質量比) の混合溶媒に試料を 1 g/dL の濃度になるよう溶解し、20℃でウペローデ粘度管を用いて相対粘度を測定した。

<Sn 含有量>

0.5 g の試料を硫酸/硝酸により湿式灰化した。これを水で希釈して 50 mL の試料溶液とした。測定はセイコー電子製 ICP 発光分析装置 SRS1500VR により測定した。

<熱安定性>

セイコー電子製の TG/DTA 220U を使用して、ポリマーの重量が 5% 減少した温度を TG (5%) として測定した。

紡糸操作性、繊維物性は以下のように評価・測定した。

(紡糸性評価①)

熔融紡糸により連続 7 日間の紡糸を行った。紡糸時の糸切れの発生頻度を、以下の 3 段階 (A~C) の基準により評価した。

A: 糸切れ回数が、0 回/7 日

B: 糸切れ回数が、1~2 回/7 日

C: 糸切れ回数が、3 回以上/7 日

(紡糸性評価②)

連続 7 日間の紡糸工程の際に、濾圧上昇等の理由により紡糸口金を交換しなければならなくなった場合、その口金寿命を日数で評価した。

(紡糸性評価③)

延伸工程における糸切れの発生頻度を 3 段階で評価した。(A~C)

A: 糸切れ回数が 0 回/7 日

B: 糸切れ回数が 1~2 回/7 日

C: 糸切れ回数が 3 回以上/7 日

(強伸度の測定)

島津製作所製引張試験機を用い、試料長20cm、速度20cm/分で引張試験を行い破断強度を引張強度、破断伸度を伸度とした。

(沸水収縮率)

初期値50cmの試料に200mgのおもりをつるして、沸騰水中に15分間浸漬し、5分間風乾した後、次式により沸水収縮率を求めた。

沸水収縮率(%) = (初期試料長 - 収縮後の試料長) / 初期試料長 × 100

(毛羽)

延伸で巻き取った糸の毛羽の発生具合を、以下の2段階の基準(○、×)で評価した。

○; 毛羽の発生がない。

×; 毛羽の発生が見られる。

(フィラメント生産性)

紡糸評価①～③と、毛羽の発生具合を勘案して、フィラメントの生産性を以下の3段階の基準(A～C)で総合評価した。

A; 大変良好

B; 良好

C; 不良

(紡糸時粘度低下率)

紡糸ノズルから出てきたフィラメントの相対粘度(η_{rel})を測定し、次式により求めた。本実施例における溶融ポリマーの滞留時間は約10分である。

紡糸時粘度低下率(%) = {(ポリマー相対粘度 - フィラメントの相対粘度) / ポリマー相対粘度} × 100

[ポリマーの重合]

L-ラクチド、D-ラクチドを原料として、オクチル酸スズを重合触媒として、定法によりポリ乳酸を重合した。比較の為に、架橋剤としてトリメリット酸を0.1モル%を加えたものも重合した(比較例10)。得られたポリマーは135℃で固相重合を行い、残存モノマー量の低減を図ったが一部は比較のために固相重合を行わなかった。

〔紡糸〕

紡糸方法は、孔径 0.25 mm、孔数 24 ケを有する紡糸ノズルより空中に押し出し、通常のフィラメントの方式にて紡糸・延伸をして 84 d t e x / 24 f のフィラメントを得、連続 7 日間の紡糸テストを行ない、紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合を評価した。

実施例 1-1 ~ 1-2, 比較例 1-1 ~ 1-5

表 1-1 はポリマー中の S n 含有量を変えた時の紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合の結果と、糸質結果である。

比較例 1-1 ~ 1-3 については、S n 含有量（残存触媒量）が特に多いため、紡糸時に解重合が起き、紡糸時の粘度低下率が極めて大きく、紡糸は極めて困難で、口金寿命も 1 日と短く、延伸工程でも粘度低下率が大きいため毛羽の発生が極めて多く、得られた糸も強度が 2.6 c N / d t e x 以下と極めて弱く実用には使用できなかった。

比較例 1-4 は紡糸時の粘度低下率が 17.6 % と改良されたが、やはり S n 含有量が多いため、口金寿命が 3 日しかなく、延伸時の毛羽発生も若干改善されたが、糸の実用引張強度としての 3.5 c N / d t e x 以上を達成していないため、実生産では使用できなかった。

比較例 1-5 は、紡糸時の粘度低下率が 12.3 % と改良されたため、口金寿命は 6 日に延び、また糸の実用引張強度としての 3.5 c N / d t e x 以上も達成したが、やはり S n 含有量が 35 p p m と多いため、延伸時の毛羽発生の改善が不十分であった。

実施例 1-1, 1-2 は S n 含有量が 50 p p m 以下であるために紡糸時の粘度低下率が 5.0 と少なく紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合は極めて良好で、得られたフィラメントも引張強度が 4.0 c N / d t e x 以上と良好な結果であった。特に紡糸時の粘度低下率は 7 % 以下である為、紡糸時のポリマーの分解が少なく紡糸時の糸切れ等が発生せず、紡糸性が良く、延伸工程での引張強度が強くなった。

【表 1-1】

No. 1-	比較例					実施例	
	1	2	3	4	5	1	2
Sn含有量 (ppm)	824	412	82	62	35	26	17
ポリマー 相対粘度 η_{rel}	2.96	2.95	2.97	2.94	3.00	2.93	2.98
モノマー量 (重量%)	0.26	0.23	0.25	0.24	0.26	0.26	0.25
分岐構造	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
L体(モル%)	96.4	97.0	96.6	95.5	97.1	97.8	96.4
紡糸温度 (°C)	230	230	230	230	230	230	230
紡糸粘度 低下率(%)	73.6	64.3	52.3	17.6	12.3	5.0	3.6
紡糸性①	C	C	C	C~B	B	A	A
紡糸性②	1	1	1	3	6	≥7	≥7
紡糸性③	C	C	C	C~B	B	A	A
毛羽	×	×	×	○	×~○	○	○
フィラメント 生産性	C	C	C	C~B	B	A	A
引張強度 (cN/dtex)	1.78	1.87	2.23	3.14	3.76	4.38	4.53
伸度 (%)	26.3	27.3	28.3	28.6	30.3	29.3	28.6
沸水収縮率 (%)	13.4	15.6	14.6	15.3	11.6	11.2	10.5

実施例 1-3~1-5、比較例 1-6~1-9

表 1-2、表 1-3 はポリマー中のモノマー量を変えた時の紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合の結果と糸質結果である。

比較例 1-6~1-8 については、ポリマー中のモノマーが特に多いため、紡糸時に熱分解が起きてしまい、紡糸時のポリマー粘度低下率が大きく、紡糸は極めて困難であり、口金寿命も 1 日しかなく、延伸工程でも毛羽の発生が極めて多く、得られたフィラメントの糸質も 3.5 cN/dtex 未満と弱く実用的には使用できなかった。

比較例 1-9 は、やはりまだモノマー量が多く、口金寿命が 5 日しかないため実生産では使用できなかった。

実施例 1-3~1-5 に付いては、モノマー量を 0.5 重量%以下にする事で、

紡糸時の熱分解を抑える事ができたため、紡糸時の粘度低下率が5%以下で改善され、紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合は極めて良好で、得られたフィラメントの引張強度も4.0 cN/dtex以上あり良好であった。

【表1-2】

No. 1-	比較例			
	6	7	8	9
モノマー量(重量%)	10.2	5.76	3.46	0.98
ポリマー相対粘度 η_{rel}	2.96	2.89	2.92	3.02
分岐構造	無し	無し	無し	無し
Sn含有量(ppm)	18	19	18	17
L体(モル%)	95.4	96.0	95.6	96.5
紡糸温度(°C)	230	230	230	230
紡糸粘度低下率(%)	25	20	15	10
紡糸性①	C	C	C	B
紡糸性②	1	1	2	5
紡糸性③	C	C	C	B
毛羽	×	×	×	×~○
フィラメント生産性	C	C	C	C~B
引張強度(cN/dtex)	2.67	2.75	3.29	3.25
伸度(%)	26.8	26.4	27.9	28.9
沸水収縮率(%)	12.4	14.6	13.2	12.3

【表 1-3】

	実 施 例		
No. 1-	3	4	5
モノマー量(重量%)	0.47	0.26	0.15
ポリマー相対粘度 η_{rel}	2.96	2.98	3.02
分岐構造	無し	無し	無し
Sn含有量(ppm)	19	21	16
L体(モル%)	96.8	98.4	98.4
紡糸温度(°C)	230	230	230
紡糸粘度低下率(%)	5	2	1.5
紡糸性①	A	A	A
紡糸性②	≥ 7	≥ 7	≥ 7
紡糸性③	A	A	A
毛羽	○	○	○
フィラメント生産性	A	A	A
引張強度(cN/dtex)	4.33	4.58	4.68
伸度(%)	30.3	29.6	30.6
沸水収縮率(%)	10.2	10.9	9.8

実施例 1-6 ~ 1-7, 比較例 1-10 ~ 1-14

表 1-4, 1-5 は、Sn 含有量を 30 ppm 以下、モノマー量を 0.5% 以下にして L 体の比率、分岐構造の有/無し、ポリマーの分子量、相対粘度変化を変えた紡糸結果である。

実施例 1-6、比較例 1-10 は分岐構造の有/無し以外はほぼ同様の物性を持つポリマーであるが、分岐構造が有る比較例 1-10 は、紡糸性がやや悪く、延伸時に毛羽の発生が見られ、得られた糸も引張強度が分岐が無いものに比べて弱く、3.5 cN/dtex 未満であるために、実用的には使用できなかった。

また L 体の比率が 95 モル% 未満である表 5 の比較例 1-14 は、L 体の比率が下がったために紡糸・延伸時に配向結晶が進まず、引張強度が 3.5 cN/dtex 未満と弱く、沸水収縮率も 30% 以上で、通常の織り・編み加工での寸法安定性が悪くフィラメントとして実用的には使用できなかった。

比較例 1-11 は、分子量、相対粘度が低いために、紡糸・延伸性が悪くなり、

引張強度も 3.5 cN/dtex 未満と弱くなった。逆に比較例 1-12、1-13 は、分子量、相対粘度が高いために紡糸温度を上げなければならず、紡糸温度を上げた事で、紡糸時の粘度低下率が 15% 以上まで大きくなり、紡糸・延伸性は悪く、延伸時に毛羽発生等の問題が発生し実生産には使用できなかった。

【表 1-4】

No. 1-	実施例	
	6	7
分岐構造	無し	無し
L 体(モル%)	98.7	96.0
ポリマー相対粘度 η_{rel}	3.02	3.68
分子量(Mw)	14.6×10^4	19.5×10^4
分子量(Mn)	7.2×10^4	9.4×10^4
Sn 含有量(ppm)	18	17
モノマー量(重量%)	0.27	0.27
紡糸温度(°C)	230	230
紡糸粘度低下率(%)	3	4
紡糸性①	A	A
紡糸性②	≥ 7	≥ 7
紡糸性③	A	A
毛羽	○	○
フィラメント生産性	A	A
引張強度(cN/dtex)	4.43	4.38
伸度(%)	30.3	30.8
沸水収縮率(%)	9.8	14.8

【表 1 - 5】

比較例					
No. 1-	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4
分岐構造	有り	無し	無し	有り	無し
L体(モル%)	99.0	96.4	97.0	98.7	92.6
ポリアー相対粘度 η_{rel}	3.04	2.58	4.02	4.03	3.02
分子量(Mw)	14.8 $\times 10^4$	10.2×10^4	23.8×10^4	24.0×10^4	14.5×10^4
分子量(Mn)	7.6 $\times 10^4$	5.4×10^4	12.1×10^4	12.4×10^4	7.1×10^4
S n含有量(ppm)	19	18	20	18	21
モナー量(重量%)	0.26	0.26	0.25	0.24	0.27
紡糸温度(℃)	230	230	245	245	230
紡糸粘度低下率(%)	6	8	15	20	3
紡糸性①	B	B	C	C	A
紡糸性②	4	4	5	3	≥ 7
紡糸性③	B	C	C	C	B
毛羽	×	×	×	×	×
フィラメント生産性	C	B	C	C	B
引張強度(cN/dtex)	3.51	3.37	3.55	3.41	2.67
伸度(%)	29.6	28.7	30.2	29.8	30.3
沸水収縮率(%)	10.2	10.1	9.7	10.2	30.5

＜マルチフィラメント＞

次に本発明のマルチフィラメントについて説明する。

本発明のマルチフィラメントは、以下の2つを発明の構成要件とする。(5) 直鎖状であり、L体が98モル%以上であり、Snの含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であり、相対粘度が2.7~3.9であるポリ乳酸樹脂からなる事を特徴とするマルチフィラメント、(6) 直鎖状であり、L体が98モル%以上であり、Snの含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であり、 $M_w: 120000 \sim 220000$ 、 $M_n: 60000 \sim 110000$ であるポリ乳酸樹脂からなる事を特徴とするマルチフィラメント。

更に(5)、(6)の好ましい態様として、以下の2つが挙げられる。(7) 引張強度3.9cN/dtex以上、沸水収縮率が12%以下で、複屈折(Δn)が0.025以上、熱応力のピーク温度が85℃以上であるマルチフィラメント。(8) イナートが3.0以下、沸水収縮率が12%以下である、(5)記載のポリ乳酸マルチフィラメント。

更に、本発明のマルチフィラメントの製造方法として、以下の2つが挙げられる。(9) ポリ乳酸マルチフィラメントを製造するに際して、(5)又は(6)に記載のポリ乳酸を用い、3000m/分以上4500m/分以下で紡糸した後、延伸温度100℃~125℃で、1.3倍以上延伸した後、125℃~150℃で熱セットする事を特徴とするポリ乳酸マルチフィラメントの製造方法

(10) ポリ乳酸マルチフィラメントを製造するに際して、請求の範囲5記載のポリ乳酸樹脂を原料として、ローラーヒーター(1)とローラーヒーター(2)の間で延伸した後、ローラーヒーター(2)で熱セットする延伸を行う事を特徴とするポリ乳酸マルチフィラメントの製造方法。

従来ポリ乳酸系生分解性繊維は、3000m/分以下の低速で紡糸した後、延伸行程を行うコンベンショナル法で繊維を製造する方法が採用されている。例えば、特開平7-216646号公報や、特開平7-133569号公報では、1000m/分以下で紡出した未延伸ポリ乳酸繊維を巻き取り、延伸工程にて配向繊維を得る方法が提案されているがポリエチレングリコールを共重合する必要がある。

しかし、これらの方法でも、製造工程の操作性を改良する事は難しく、従来の

(非生分解性) 合成樹脂を原料とする繊維に匹敵する物性・操業性の繊維を得ることはできなかった。

本発明者等は、繊維の原料となるポリ乳酸の物性を厳しく吟味し、特定の物性のポリ乳酸を用い、紡糸・延伸工程を検討する事によって、強度、伸度、沸収等の物性値がポリエステル、ナイロン繊維並みの物性を有し、織り・編み・染色等の後工程でも、ポリエステル、ナイロン繊維並みの加工性を得る事のできるポリ乳酸マルチフィラメントの製造方法を提供するにある。

本発明に用いるポリ乳酸は直鎖状の構造を有する。すなわち分岐構造を殆ど持たないものである。従来提案では、熔融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸を重合する際に少量の分岐剤を添加する事が行われていた。しかしながら、ポリ乳酸繊維の製造に際しては、原料樹脂の分岐構造は、通常のポリエステル繊維に比べて、はるかに紡糸操業性にマイナスに作用する事が本発明者等によって確認された。すなわち分岐構造が僅かでも存在するポリ乳酸は分岐構造が無い物に比べると引張強度が弱いという問題がある。

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良。何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸時の糸切れ等、紡糸操業性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

本発明に用いるポリ乳酸はL-乳酸とD-乳酸、あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドを原料とするものであるがL体の比率が98モル%以上のものであることが肝要である。これはD体の比率が上昇すると非晶構造になり、紡糸・延伸工程で配向結晶が進まず、得られる繊維の物性が劣る為である。特に引張強度が著しく低下し、一方沸水収縮率が過大となり、実用上使用する事が不可能である。

本発明に用いるポリ乳酸は、ポリマー中のSnの含有量が30ppm以下である必要があり、好ましくは20ppm以下である。Sn系の触媒はポリ乳酸の重合触媒として使用されるが、30ppmを超える量が存在すると、紡糸時に解重合が起きてしまい、口金濾過圧が短時間で上昇し、紡糸操業性が著しく低下する。

Snの量を少なくする為には、重合時に使用する量を少なくしたり、チップを

適当な液体で洗浄すればよい。

本発明に用いるポリ乳酸は、モノマーの含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下である。本発明に言うモノマーとはGPC分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマー量が0.5重量%を超えると、紡糸・延伸工程で糸切れ等が発生し操業性が著しく低下する。これはモノマー成分が熱により分解する為、ポリ乳酸の耐熱性を低下させるからであると考えられる。

ポリ乳酸中のモノマー量を少なくする為には、重合反応完了間隙に反応槽を真空吸引して未反応のモノマーを取り除く、重合チップを適当な液体で洗浄する、固相重合を行うなどの方法を行う。

本発明に用いるポリ乳酸は、その重量平均分子量Mwが好ましくは120000~220000であり、さらには130000~160000がより好ましい。また、数平均分子量Mnが好ましくは60000~110000、さらには70000~90000がより好ましい。分子量がこの範囲にあると優れた紡糸性、十分な引張強度を得る事ができるが、この範囲外であると紡糸時の分子量低下が大きく、十分な引張強度を得る事ができない。

本発明に用いるポリ乳酸は、その相対粘度が2.7~3.9である。この範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり、十分な引張強度を得る事ができず、逆に高くなると紡糸温度を上げねばならず、紡糸時の熱劣化が大きい。好ましくは、2.9~3.3がよい。

マルチフィラメントの相対粘度は、紡糸による低下率が低い程良く、例えばマルチフィラメントの場合、ポリマーに対しての粘度低下率は7%以下であることが好ましい。7%以下の場合、紡糸時のポリマーの分解が殆ど無く、紡糸時の糸切れ等の発生もないため紡糸性が良く、延伸工程での引張強度も特に強くなるからである。

本発明のマルチフィラメントは、引張強度4.0cN/dtex以上が好ましい。引張強度が4.0cN/dtex以上では各種加工で糸切れ等が発生しないので好ましい。又、引張強度が4.0cN/dtex以上になるには複屈折が0.030以上が必要である。

マルチフィラメントの熱応力のピーク温度は、常圧染色で染色する場合、染色時のへたりを防ぐために85℃以上である事が好ましく、さらに好ましくは90℃以上必要である。熱応力のピーク温度が85℃以上では染色時のへたりが小さくなるので好ましい。

又、本発明の直鎖状でありL体が98モル%以上であり、Snの含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であり、相対粘度が2.7~3.9であるポリ乳酸樹脂からなる事を特徴とするマルチフィラメントにおいては、そのイナートは3%以下であることが好ましい。イナートが3%以下のものは染色時の染め斑が殆どないので好ましい。更に好ましくは1%以下である。

次にマルチフィラメントの製造方法に関する発明について詳述する。本発明では、紡糸速度を3000m/分以上5000m/分以下で紡糸した後、延伸温度を100℃~125℃で、1.3倍以上延伸した後、125℃~150℃で熱セットする事を特徴とする。

紡糸速度が3000m/分未満では、配向結晶化が不十分で、110℃以上の延伸温度で糸切れが多発し操作性が極めて悪い。又、4500m/分を超えると、糸揺れ、冷却斑等が発生し作業安定性にかける。

延伸温度が110℃未満では配向結晶が進まず、糸切れ、延伸斑が発生する。又、125℃を超えると延伸温度が高すぎ延伸時に糸切れが発生する。

延伸倍率は1.3倍以上でないと、糸の引張強度が4.1cN/dtex未満と弱く、織り編み時に糸切れが多発するなど加工工程で問題が発生する。延伸倍率は1.3倍以上であれば、伸度を調整し、各種加工で使用する事ができる。得られるマルチフィラメントの強伸度のバランス等を考慮すると、延伸倍率は1.3~1.8が好ましく、さらに好ましくは1.5~1.7である。

熱セット温度は、125℃未満であればセット温度が低いために、沸水収縮率が高くなり、後加工での収縮が大きく使用できない。150℃を超えると、ポリ乳酸繊維の融点に近づき糸切れが発生する。フィラメントの生産性等を考慮するとセット温度は135~150℃が好ましい。

次に本発明のポリ乳酸マルチフィラメントの製造方法について説明する。

この発明は、上述した特定の組成・物性を有するポリ乳酸樹脂を溶融紡糸した

後、ローラーヒーター（１）とローラーヒーター（２）の間で延伸した後、ローラーヒーター（２）で熱セットする事の特徴とするポリ乳酸マルチフィラメントの製造方法である。この概略を第１図に示した。

これに対して、従来の一般的な延伸方法は第２図に示したようなものである。未延伸糸１０をローラーヒーター（２１）とコールドローラー（２３）の間で延伸して、プレートヒーター（２２）で熱セットを行い、コールドローラーを経て巻き取り延伸糸２０を得る。

本発明の製造法において、ローラーヒーター（１）の温度はマルチフィラメントを配向・結晶化させるのに１００℃～１２５℃が好ましい。

本発明のマルチフィラメントの延伸時の熱セットはローラーヒーター（２）で行う必要がある。ローラーヒーターを使用する事で、ローラーヒーター（１）の直下に延伸点を固定する事ができ、微細な糸の繊維斑を防ぐ事ができる。

微細な糸の繊維斑はマルチフィラメントの直径に対して±１０％の範囲にする事が好ましく、さらに好ましくは±７％以下である。この範囲であると染色時に染め斑が見られず、良好な染色を行う事ができる。

ローラーヒーター（２）の熱セット温度は、得られる繊維の沸収値を考慮すると１２５～１５０℃が好ましい。更にフィラメントの生産性等を考慮すると１３５～１５０℃が好ましい。

（実施例）

以下、実施例により具体的に本発明を説明する。

最初に、各物性値の測定方法、評価方法を下記に述べる。なお、下記に記載されていない物性の測定法、評価方法は前述の方法により行った。

（複屈折）

繊維の複屈折 Δn は、浸漬液に α -プロモナフタリンを用い、ベレックコンベンサータ法にて測定した。

（熱応力）

カネボウエンジニアリング製熱応力測定装置 TYPE KE-2Sにて測定した。

（染色後へたり）

マルチフィラメントを筒編みサンプルを作製し、分散染料を用いて常圧染色し、染色後サンプルのへたり具合を以下の３段階の基準（Ａ～Ｃ）で総合評価した。

Ａ；大変良好（へたり全くなし）

Ｂ；良好

Ｃ；不良（へたりが大きく商品として使用不可）

（イナート）

ツェルベガウスター（株）製 USTER-TESTER 4を用い、測定速度 50 m/分、燃数 5000 rpmにてイナート（U%）の測定を行った。

（糸の繊維斑）

ツェルベガウスター（株）製 USTER-TESTER 4を用い、測定速度 50 m/分、燃数 5000 rpmにて得られたマルチフィラメントの直径の斑が±何%かを測定した。

（染色性）

延伸後のフィラメントで織物を試織し、分散染料を用いて常圧染色を行なった後、染色性を染色斑、寸法安定性、ピリング等を基準に以下２段階（○、×）にて評価した。

○：染色性良好

×：染色斑不良

〔ポリマーの重合〕

L-ラクチド、D-ラクチドを原料として、オクチル酸スズを重合触媒として、定法によりポリ乳酸を重合した。比較の為に、架橋剤としてトリメリット酸を 0.1 モル%を加えたものも重合した。得られたポリマーは 135℃で固相重合を行い、残存モノマー量の低減を図ったが一部は比較のために固相重合を行わなかった。

実施例 2-1～2-2，比較例 2-1～2-5

表 2-1 はポリマー中の Sn 含有量を変えたポリマーを紡糸速度 3800 m/分で紡糸した時の紡糸性①、②と口金寿命の評価結果である。

比較例 2-1～2-3 については、Sn 含有量（残存触媒量）が特に多いため、紡糸時に解重合が起き、紡糸時の粘度低下率が極めて大きく、紡糸は極めて困難

で、口金寿命も1日と短く、実用的には使用できない。

比較例2-4は紡糸時の粘度低下率が17.6%と改良されたが、やはりSn含有量が多いため、口金寿命が3日しかなく、実生産では使用できない。

比較例2-5は、紡糸時の粘度低下率が12.3%と改良されたため、口金寿命は6日に延びたが、やはりSn含有量が35ppmと多いため、7日以上口金寿命を得る事ができなかった。実施例2-1、2-2はSn含有量が50ppm以下であるために紡糸時の粘度低下率が5.0と少なく紡糸性が良好で、口金寿命も十分であった。

〔表 2 - 1〕

No. 2-	実施例		比較例				
	1	2	1	2	3	4	5
Sn含有量 (ppm)	26	17	824	412	82	62	35
ポリマー 相対粘度 (η_{rel})	2.93	2.98	2.96	2.95	2.97	2.94	3.00
モ/マ-量 (重量%)	0.26	0.25	0.26	0.23	0.25	0.24	0.26
Mw	12.5×10^4	13.9×10^4	13.9×10^4	13.9×10^4	13.7×10^4	13.5×10^4	14.4×10^4
Mn	6.6×10^4	6.9×10^4	6.8×10^4	6.7×10^4	6.9×10^4	6.6×10^4	7.0×10^4
分岐構造	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
L体(%)	97.8	96.4	96.4	97.0	96.6	95.5	97.1
紡糸温度 (°C)	230	230	230	230	230	230	230
紡糸粘度 低下率(%)	5.0	3.6	73.6	64.3	52.3	17.6	12.3
紡糸速度 (m/分)	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800
紡糸性①	A	A	C	C	C	C~B	B
紡糸性②	≥ 7	≥ 7	1	1	1	3	6

実施例 2-3~2-5、比較例 2-6~2-9

表 2-2 はポリマー中のモノマー量を変えて、紡糸速度を 3500 m/分 で巻き取った時の紡糸性、口金寿命の結果である。

比較例 2-6~2-8 については、ポリマー中のモノマーが特に多いため、紡糸時に熱分解が起きてしまい、紡糸時のポリマー粘度低下率が大きく、紡糸は極めて困難であり、口金寿命も 1 日しかなく、実用的には使用できない。

比較例 2-9 は、やはりまだモノマー量が多く、口金寿命が 5 日しかないため実生産では使用できない。

実施例 2-3~2-5 に付いては、モノマー量を 0.5 重量% 以下にする事で、紡糸時の熱分解を抑える事ができたため、紡糸時の粘度低下率が 5% 以下まで改善され、紡糸性、口金寿命、延伸時の毛羽発生具合は極めて良好であった。

〔表 2 - 2〕

	実 施 例			比 較 例			
	3	4	5	6	7	8	9
No. 2- モノ量(重量%)	0.46	0.26	0.15	10.2	5.76	3.46	0.98
ポリマー相対粘度	2.97	2.96	2.56	2.96	2.89	2.92	3.02
η_{rel}							
分散構造	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
Sn含有量 (ppm)	19	21	16	18	19	18	17
L体(モル%)	96.8	98.4	98.4	95.4	96.0	95.6	96.5
Mw	13.8×10^4	14.0×10^4	14.4×10^4	13.9×10^4	13.7×10^4	12.5×10^4	14.4×10^4
Mn	6.8×10^4	6.9×10^4	7.0×10^4	6.7×10^4	6.9×10^4	6.6×10^4	7.0×10^4
紡糸温度(°C)	230	230	230	230	230	230	230
紡糸速度 (m/分)	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500
紡糸粘度低下率 (%)	5	2	1.5	2.5	2.0	1.5	1.0
紡糸性①	A	A	A	C	C	C	B
紡糸性②	≥ 7	≥ 7	≥ 7	1	1	2	5

実施例 2-6~2-7, 比較例 2-10~2-14

表 2-3、2-4 は、Sn 含有量を 30 ppm 以下、モノマー量を 0.5 重量% 以下にして L 体の比率、分岐構造の有/無し、ポリマーの分子量、相対粘度変化させ、紡糸速度・延伸条件を一定にした時のマルチフィラメントの生産性・マルチフィラメント物性の結果である。

実施例 2-6、比較例 2-10 は分岐構造の有/無し以外はほぼ同様の物性を持つポリマーであるが、分岐構造が有る比較例 10 は、紡糸性がやや悪く、延伸時に毛羽の発生が見られ、得られた糸も引張強度が分岐が無いものに比べて弱く、3.5 cN/dtex 未満で、熱応力のピーク温度が 85℃ 以下であるため、染色時のへたりが大きく実用的には使用できない。

また L 体の比率が 95 モル% 未満である表 4 の比較例 14 は、L 体の比率が下がったために紡糸・延伸時に配向結晶が進まず、引張強度が 3.5 cN/dtex 未満と弱く、沸水収縮率も 30% 以上で、通常の織り・編み加工での寸法安定性が悪くマルチフィラメントとして実用的には使用できない。

比較例 11 は、分子量、相対粘度が低いために、紡糸・延伸性が悪くなり、引張強度も 3.5 cN/dtex 未満と弱くなる。逆に比較例 12、13 は、分子量、相対粘度が高いために紡糸温度を上げなければならず、紡糸温度を上げた事で、紡糸時の粘度低下率が 15% 以上まで大きくなり、紡糸・延伸性は悪く、延伸時に毛羽発生等の問題が発生し実生産には使用できない。

〔表 2 - 3〕

No. 2-	実 施 例	
	6	7
モノマー量(重量%)	0.27	0.27
ポリマー相対粘度 η_{rel}	3.02	3.68
分岐構造	無し	無し
S n 含有量(ppm)	18	17
L 体(モル%)	98.7	96.0
Mw	14.6×10^4	19.5×10^4
Mn	7.2×10^4	9.4×10^4
紡糸温度(°C)	230	230
紡糸粘度低下率(%)	3	4
紡糸速度 (m/分)	3500	3500
紡糸性①	A	A
紡糸性②	≥ 7	≥ 7
延伸温度 (°C)	110	110
延伸倍率	1.70	1.70
セット温度(°C)	145	145
紡糸性③	A	A
毛羽	○	○
フィラメント生産性	A	A
引張強度(cN/dtex)	4.43	4.38
伸度(%)	30.3	30.8
沸水収縮率(%)	9.8	14.8
複屈折 Δn	0.0350	0.0367
ピーク熱応力温度 (°C)	90	91
染色後へたり	A	A

【表 2-4】

No. 2-	比較例				
	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4
モノマー量(重量%)	0.26	0.26	0.25	0.24	0.27
ポリマー相対粘度 η_{rel}	3.04	2.58	4.02	4.03	3.02
分岐構造	有り	無し	無し	有り	無し
Sn含有量 (ppm)	19	18	20	18	21
L体(モル%)	99.0	96.4	97.0	98.7	92.6
Mw	14.8×10^4	10.2×10^4	23.8×10^4	24.0×10^4	14.5×10^4
Mn	7.6×10^4	5.4×10^4	12.1×10^4	12.4×10^4	7.1×10^4
紡糸温度(°C)	230	230	245	245	230
紡糸粘度低下率 (%)	6	8	15	20	3
紡糸速度 (m/分)	3500	3500	3500	3500	3500
紡糸性①	B	B	C	C	A
紡糸性②	4	4	5	3	≥ 7
延伸温度(°C)	110	110	110	110	110
延伸倍率	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
セット温度(°C)	145	145	145	145	145
紡糸性③	B	C	C	C	B
毛羽	×	×	×	×	×
フィラメント 生産性	C	B	C	C	B
引張強度(cN/dtex)	3.51	3.37	3.55	3.41	2.67
伸度(%)	29.6	28.7	30.2	29.8	30.3
沸水収縮率(%)	10.2	10.1	9.7	10.2	30.5
複屈折 Δn	0.0276	0.0265	0.0289	0.0266	0.0235
ピーク熱応力温度 (°C)	82	81	81	82	80
染色後へたり	C	B	B	C	C

実施例 2-8 ~ 2-10、比較例 2-15 ~ 2-19

表 2-5、2-6 は、表 2-1 ~ 2-4 の結果を基にポリマー物性を、相対粘度 3.09、L 体 98.2 モル%、モノマー量 0.26 重量% で分岐構造を持たないポリ乳酸ポリマーの紡糸・延伸条件を変えた時の紡糸操作性・マルチフィラメント物性の結果である。

実施例 2-8 と比較例 2-15 は同条件で紡糸した糸を、延伸倍率を変えた結果であるが、延伸倍率が 1.3 倍以下である比較例 2-15 は引張強度、複屈折共に低く、マルチフィラメントとして実用的には使用できない。

比較例 2-16 は、紡糸速度を 2800 m/分まで下げた時のテスト結果であるが、2800 m/分の巻き取り速度では、配向結晶化が不十分で延伸温度に耐える事ができず、糸切れが多発しマルチフィラメントの生産性が低く実用的には使用できない。

実施例 2-9 と比較例 2-17 は同条件で巻き取った後、延伸温度を変えた時の結果である。延伸温度が低い比較例 2-17 は、延伸温度が 100℃よりも低いいため、延伸温度が不十分であり糸切れ毛羽の発生が見られ、得られた糸も引張強度が弱く、複屈折も低いため実用的には使用できない。

実施例 2-9 と比較例 2-17 は同条件で巻き取った後、セット温度を変えた時の結果である。比較例 2-17 ではセット温度が 125℃よりも低いいため沸水収縮率が 20%以上と高く、染色等の後工程での寸法安定性が悪く実用的には使用できない。

比較例 2-19 は紡糸速度を 4500 m/分を超える紡速で紡糸した結果である。紡糸速度 5300 m/分では、紡糸時の糸揺れ、冷却斑が発生し糸切れが多発し操業安定性が悪く、実用的には使用できないが、紡糸速度を 5000 m/分の実施例 2-10 では紡糸・延伸時には全く問題が無く、得られたマルチフィラメントの物性も良好であった。

【表 2 - 5】

No. 2-	実 施 例		
	8	9	10
紡糸温度(℃)	230	230	230
紡糸粘度低下率(%)	3	3	3
紡糸速度 (m/分)	3200	4000	4500
紡糸性①	A	A	A
紡糸性②	≥ 7	≥ 7	≥ 7
延伸温度 (℃)	105	115	120
延伸倍率	1.7	1.5	1.3
セット温度(℃)	145	135	150
紡糸性③	A	A	A
毛羽	○	○	○
フィラメント生産性	A	A	A
引張強度(cN/dtex)	4.32	4.45	4.50
伸度(%)	27.6	28.9	30.0
沸水収縮率(%)	10.2	9.8	9.7
複屈折 Δn	0.0332	0.0386	0.0394
ピーク熱応力温度 (℃)	87	92	93
染色後へたり	A	A	A

【表 2-6】

	比較例				
No. 2-	15	16	17	18	19
紡糸温度(°C)	230	230	230	230	230
紡糸粘度低下率 (%)	3	3	3	3	3
紡糸速度 (m/分)	3200	2800	4000	4000	4800
紡糸性①	○	○	○	○	×
紡糸性②	≥7	≥7	≥7	≥7	≥7
延伸温度(°C)	105	105	90	105	120
延伸倍率	1.2	1.9	1.5	1.5	1.3
セット温度(°C)	150	150	150	115	150
紡糸性③	C	C	B	A	C
毛羽	×	×	×	○	×
フィラメント 生産性	C	C	B	B	C
引張強度(cN/dtex)	2.83	3.64	3.50	4.30	4.18
伸度(%)	35.0	27.6	27.4	28.6	25.4
沸水収縮率(%)	15.0	11.7	10.5	20.7	9.8
複屈折 Δn	0.0251	0.0271	0.0281	0.0310	0.0364
ピーク熱応力温度 (°C)	78	81	79	83	90
染色後へたり	C	B	B	C	B

実施例 3-1～3-2, 比較例 3-1～3-8

各ポリ乳酸ポリマーを所定の温度で溶融し、直径 0.3 mm の口金から紡出し、3000 m/分にて巻き取った後、延伸を行い、84 dtex / 24 f のマルチフィラメントを作成し染色性の評価を行った。

比較例 3-1, 3-2 は残存 Sn 量と、モノマー量が多い時の結果である。残存 Sn 量と、モノマー量が多い時は紡糸時の粘度低下が大きく紡糸性は不良であり、延伸時に毛羽の発生が見られ染色時にピリングが発生し不調であった。

比較例 3-3 はポリマー粘度、分子量 (Mw、Mn) が低いため、強度が低く又、毛羽の発生が見られ染色性は不調であった。比較例 3-4 はポリマー粘度、分子量 (Mw、Mn) が高いため紡糸温度を上げなければならない、そのために紡糸時の粘度低下も大きく、延伸時に毛羽の発生が見られ染色時にピリングが発生し不調であった。

比較例 3-5 は分岐構造の有リ／無し以外は、実施例 1 とほぼ同様の物性を持

つポリマーであるが、分岐構造が有る比較例 5 は、延伸時に毛羽の発生が見られ、かつ染色性は不良であった。

比較例 3-7、3-8 と、実施例 3-1、3-2 は同じポリマーを用いて延伸後の熱セットをローラーヒーターとプレートヒーターで行った時の比較であるが、プレートヒーター使いのフィラメントは延伸点が固定されず、セット温度を変えてもイナート、糸斑は改善されず、染色時に染め斑が発生し不調であったが、ローラーヒーターセットのフィラメントに付いては、糸斑も問題はなく良好な染色性を得る事ができた。

【表 3-1】

No. 3-	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Sn含有量 (ppm)	62	18	16	15	19	21	16	16
ポリマー 相対粘度 η_{rel}	2.94	2.92	2.50	4.02	3.04	3.05	3.05	3.05
モノマー量 (重量%)	0.24	1.02	0.25	0.24	0.26	0.27	0.24	0.24
Mw/10 ⁴	13.5	14.4	10.0	23.8	14.8	14.5	14.8	14.8
Mn/10 ⁴	6.6	7.0	5.0	12.1	7.6	7.1	7.6	7.6
分岐構造	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し	無し
Li体(モル%)	95.5	98.2	97.6	97.0	99.0	92.6	98.6	98.6
紡糸温度(℃)	230	230	230	245	230	230	230	230
紡糸粘度 低下率(%)	18	10	16	15	6	3	4	4
延伸倍率	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
ローラーヒーター(1) ℃	110	110	110	110	110	110	110	110
ローラーヒーター(2) ℃	135	135	135	135	135	135	—	—
プレートヒーター ℃	—	—	—	—	—	—	135	115
引張強度(cN/dtex)	2.65	3.34	2.83	3.55	3.51	2.67	4.52	4.55
伸度(%)	26.3	27.6	26.8	30.2	29.6	30.3	30.3	30.5
沸水収縮率(%)	11.2	10.2	10.2	10.3	10.2	30.5	9.6	15.0
イナート(U%)	1.78	1.23	1.83	1.82	1.54	1.56	3.80	2.50
糸斑(%)	±6	±5	±5	±6	±5	±5	±15	±10
毛羽	×	×	×	×	×	○	○	○
染色性	×	×	×	×	×	×	×	×

【表 3 - 2】

	実施例	
No. 3-	1	2
Sn含有量 (ppm)	16	16
ポリマー 相対粘度 η_{rel}	3.05	3.05
モノマー量 (重量%)	0.24	0.24
$M_w/10^4$	14.8	14.8
$M_n/10^4$	7.6	7.6
分岐構造	無し	無し
L体(モル%)	98.6	98.6
紡糸温度(°C)	230	230
紡糸粘度 低下率(%)	4	4
延伸倍率	1.7	1.7
ローラーヒーター(1) °C	110	110
ローラーヒーター(2) °C	135	150
プレートヒーター °C	—	—
引張強度(cN/dtex)	4.54	4.57
伸度(%)	28.7	27.6
沸水収縮率(%)	9.6	8.0
イナート(U%)	1.20	1.19
糸斑 (%)	±5	±5
毛羽	○	○
染色性	○	○

<ステープルファイバー及びその製造方法>

次にステープルファイバー及びその製造方法に関する発明について詳述する。

従来、ポリ乳酸組成物よりなるステープル・ファイバー並びにその製造する方法は開示されているが、研究レベルでの技術が多く、工業的に生産するための条件については、ほとんど明らかにされていなかった。

しかしながら、例えばポリ乳酸組成物からなる繊維、中でもステープル・ファイバーの場合、原料となるポリ乳酸のL体の検討、ポリマー重合度の規定、モノマー量、触媒、分子構造など、更には、ステープル・ファイバーについての熱収縮特性等は、実生産や実用上、極めて重要なファクターとなる。

特開平6-212511号公報や特開平7-115151号公報には、各々メルト・フロー・レート(MFR)のポリ-L-乳酸の簡単な紡糸・延伸方法、脂肪族ポリエステルの熔融紡糸時のポリマーの粘度特性が示されているものの、上述のような、実際の生産現場において必要とされる諸条件は殆ど明らかにされていなかったため、実用に耐えるポリ乳酸ステープル・ファイバーを得ることは、事実上不可能であるというのが現状であった。

本発明は、特定の物性のポリ乳酸組成物を用いることにより、生産性に優れかつ実用に供することのできるポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーを提供するものであり、さらに詳しくは良好な熱収縮特性、引張強度、捲縮特性を有しなおかつ加工安定性を有するポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーとその製造方法を提供するものである。

本発明におけるポリ乳酸組成物はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメソラクチドを原料とするものであるが、L体の比率が95モル%以上のものであることが肝要であるが、98モル%以上であることが好ましい。これはD体の比率が増加すると非晶構造となり、紡糸・延伸で配向結晶が進まず得られる繊維の物性が劣るためである。特に、引張強度が著しく低下し、一方熱収縮率が大きくなり実用上使用することは不可能だからである。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、その相対粘度が2.7~3.9である。こ

の範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり十分な引張強度を得ることができず、逆に高くなると紡糸温度を上げる必要があり紡糸時の熱劣化が大きいからである。相対粘度の範囲は2.9～3.6が好ましく、更には2.9から3.6が好ましい。相対粘度がこの範囲にあると、紡糸時の熱劣化が小さい為に好ましい。

紡糸における相対粘度の低下率は、低いものほど良く、7%以下であることが好ましい。7%以下の場合、紡糸時のポリマーの分解がほとんどなく紡糸時の糸切れ等の発生もないため、紡糸性が良く延伸工程での引張強度も大きくすることができるからである。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、その重量平均分子量 M_w が好ましくは120000～220000であり、数平均分子量 M_n が好ましくは60000～110000である。分子量がこの範囲にあると優れた紡糸性、十分な引張強度を得ることができるが、この範囲外であると分子量の低下が大きくなり目標とする引張強度が得られないからである。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、モノマーの含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、さらに好ましくは0.2重量%以下である。本発明に言うモノマーとはGPC分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマーが0.5重量%を超えると操作性が著しく低下する。これは、モノマー成分が熱により分解するためポリ乳酸組成物の耐熱性を低下させるからであると考えられる。

ポリ乳酸組成物中のモノマーを少なくするためには、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引して未反応のモノマーを取り除く、または重合チップを適当な液体で洗浄する、または固相重合を行うなどの方法がある。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、ポリマー中の S_n の含有量が30ppm以下であることが必要であり、好ましくは20ppm以下である。 S_n 系の触媒はポリ乳酸組成物の重合触媒として使用されるが、30ppmを超えると紡糸時に解重合が起きてしまい口金濾過圧が短時間で上昇し紡糸操作性を著しく低下させるからである。

S_n の含有量を少なくするためには、重合時に使用する量を少なくしたりチップを適当な液体で洗浄すれば良い。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、直鎖状のポリマー構造を有することが肝要である。すなわち、分岐構造をほとんど持たないものである。従来提案では、熔融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸組成物を重合する際に少量の分岐剤を添加することが行われてきた。しかしながら、ポリ乳酸組成物の分岐構造は通常の合成繊維例えばポリエステル繊維などに比べてはるかに紡糸操作性にマイナスに作用することが本発明者等によって確認された。すなわち、分岐構造がわずかも存在するポリ乳酸組成物は、紡糸時の操作性が悪く分岐構造のないものに比べると引張強度が弱いという問題点がある。

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良い。何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸操作性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

本発明に用いられるポリ乳酸は、ポリマー重量の5%減少温度であるTG(5%)が、300℃以上であることが好ましい。TG(5%)が高温である程、繊維製造、繊維加工における熱劣化が防止できるからである。

本発明のポリ乳酸ステープル・ファイバーには、ポリ乳酸以外の他の一般的な樹脂成分も原料として用いることができるが、生分解性を有するステープル・ファイバーの場合、脂肪族ポリエステル等の生分解性を有する樹脂原料であることが好ましい。

本発明のポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーは上記のポリ乳酸組成物ポリマーを従来公知の方法で熔融紡糸した後、以下に示す条件で延伸した後、機械的に捲縮加工し、熱処理し、切断することにより製造することができる。

熔融紡糸の温度は、215～250℃とすることが好ましい。215℃以上では熔融押出しが容易であり、250℃以下であると分解が著しく抑制され、高強度のステープル・ファイバーを得ることができる。

熔融紡糸した糸条は、一定の配向結晶化を形成するために冷却し、600～1200m/分の速度で未延伸糸としてケンスに収納される。600m/分未満であると糸条の張力が不足し引取が困難になり、1200m/分を超えると高紡速のためケンスへの収納が難しい。好ましくは900～1100m/分がよい。

未延伸糸は、延伸温度50～98℃、延伸倍率3.0～5.0、好ましくは、3.5～4.5で1段または2段以上で延伸される。延伸倍率が3.0未満であると伸度が大きくなり実用的でない。延伸倍率が5.0を超えると伸度が小さくなり機械的負荷が増加するとともに延伸での生産性が減少する。

延伸倍率は、紡糸速度と目的とするステープル・ファイバーの要求性能により異なり2.6 cN/dtex以上の引張強度と80%以下の伸度とを有する繊維が得られるように設定される。

熱処理は、捲縮加工の前に行って良いし、後でも良い。120℃における熱収縮率を5.0%以下にするためには、熱処理温度は110～150℃とする。好ましくは、120～140℃である。

本発明のポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーの120℃における熱収縮率は5.0%以下であることが好ましく、更に好ましくは3.0%以下である。120℃における熱収縮率が5.0%以下であると、紡績工程により紡績糸とし織編物に加工した場合、熱加工時での布の収縮や染色時での収縮が発生しにくく、風合いの変化が抑えられるため、実用に適したものとなる。また、乾式または湿式工程を経て短繊維不織布などに使用する場合、熱成形温度に拘わらず使用することができる。

本発明のポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーの引張強度は2.6 cN/dtex以上が好ましく、更に好ましくは3.5 cN/dtex以上である。引張強度が2.6 cN/dtex以上であると、加工工程でトラブル発生が無く、最終製品の強度も十分で実用上のトラブルが発生しにくいため好ましい。

また伸度は、実用面から、80%以下が好ましく、更に好ましくは60%以下である。

本発明のポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーの捲縮数は4～18ケ/25mmであることが好ましく、更に好ましくは、6～15ケ/25mmである。捲縮数が4ケ/25mmを超えると、カード工程で未開繊部が発生し難く、また、捲縮数が18ケ/25mm未満であると、ネップの発生が抑制されるからである。

スタッフィングボックス法によって捲縮を付与する場合クリンパーに入る前のトウを40～100℃に予熱した後、ニップ圧0.2～0.4MPa、押込圧0.

0.3～0.10 MPaのクリンパーに通すことによって、上述の捲縮数を達成することができる。

捲縮加工前後での熱処理は、目標とする熱収縮率を5.0%以下とするために120～140℃で処理する。

油剤付与は、乾燥前または乾燥後に行い、最後にカッターでステープル・ファイバーとする。このようにして得られるステープル・ファイバーは、生産性に優れかつ実用性に供することのできる良好な熱収縮特性、引張強度、捲縮特性とを有しなおかつ加工安定性を有する。

尚、通常ステープル・ファイバーの単糸繊度は、0.6～2.2 dtexである。

本発明のステープル・ファイバーは、従来公知の紡績工程により織編物に加工するか、あるいは乾式または湿式工程を経て短繊維不織布として使用される。

(実施例)

次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

まず、ポリマー物性の分析方法と繊維物性の測定方法などを紹介する。以下に説明のないものは先に説明した方法により測定、評価を行った。

<熱収縮率（乾熱）の測定>

25mmの試料に初期荷重1.8 μN/dtexをかけて初期長さ（初期試料長）を測り、熱風乾燥機で120℃×15分処理後の長さ（収縮後の試料長）を測り、次式により熱収縮率を求めた。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = (\text{初期試料長} - \text{収縮後の試料長}) / \text{初期試料長} \times 100$$

実施例4-1

L-ラクチド98.7モル%、D-ラクチド1.3モル%の仕込み比で、オクチル酸ス重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。得られたポリマーは、相対粘度3.02、分子量 M_w 146000、分子量 M_n 72000、モノマー量0.27重量%、Sn含有量18 ppmであり、熱安定性TG(5%)は318℃であった。

上記ポリマーを、紡糸温度230℃で、直径0.27mmの、紡糸孔を1420個有する紡糸口金から、吐出量715g/分、紡糸速度1050m/分で溶融紡糸し空気を環状に吹き付けて冷却した後、未延伸糸としてケンスに引き取った。

紡糸時粘度低下率は3%であり、糸切れは、0.73回/トンであった。

この未延伸糸を40℃で予熱後、85℃で3.96倍に延伸し、緊張下において110℃で熱処理した。延伸時のローラー巻きは、0.24回/トンで良好であった。

次に、この延伸トウをスチームにより85℃に加熱しながらクリンパー（ニップ圧0.25MPa、スタッピング圧0.05MPa）に導入して捲縮を付与した。捲縮トウは、130℃の熱風処理機で乾燥・熱処理を行ない、油剤付与後、長さ38mmにカットし1.1dtexのステープル・ファイバーを得た。得られたステープル・ファイバーは、120℃における熱収縮率が2.7%、引張強度が4.0cN/dtex以上、伸度が45.4%、捲縮数が10.6ヶ/25mmであった。このステープル・ファイバーの紡績性は良好であり、紡績糸の熱特性・強力も満足 of いくものであった。このステープル・ファイバーは主として綿混用として使用される。

比較例4-1

L-ラクチド99.0モル%、D-ラクチド1.0モル%の仕込み比で、架橋剤としてトリメリット酸を0.1モル%加え、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、相対粘度3.04、分子量 M_w 148000、分子量 M_n 76000、モノマー量0.26重量%、Sn含有量19ppmであり、熱安定性TG(5%)は315℃であった。

上記ポリマーを、実施例1と同じ条件で未延伸糸を取った。紡糸時粘度低下率は6%であったが、糸切れは、2.43回/トンであり紡糸性は良くなかった。

また、この未延伸糸を実施例1と同じ条件で延伸した。延伸時のローラー巻きは、1.21回/トンで不調であった。

実施例4-2

L-ラクチド97.8モル%、D-ラクチド2.2モル%の仕込み比で、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。得られたポリマーは、相対粘度2.93、分子量 M_w 125000、分子量 M_n 66000、モノマー量0.26重量%、Sn含有量26ppmであり、熱安定性TG(5%)は

317℃であった。

上記ポリマーを、紡糸温度230℃で、直径0.40mmの紡糸孔を820個有する紡糸口金から吐出量800g/分、紡糸速度950m/分で熔融紡糸し、空気を環状に吹き付けて冷却した後、未延伸糸としてケンスに引き取った。紡糸時粘度低下率は5%であり、糸切れは、0.22回/トンであった。

この未延伸糸を40℃で予熱後、82℃で3.74倍に延伸した。延伸時のローラー巻きは、0.0回/トンで良好であった。

次に、この延伸トウをスチームにより85℃に加熱しながらクリンパー（ニップ圧0.27MPa、スタッピング圧0.06MPa）に導入して捲縮を付与した。

捲縮トウは、135℃の熱風処理機で乾燥・熱処理を行ない、油剤付与後、長さ51/76mmバイアスmmにカットし、3.3dtexのステープル・ファイバーを得た。得られたステープル・ファイバーは、120℃における熱収縮率が1.7%、引張強度が3.0cN/dtex以上、伸度が58.4%、捲縮数が10.9ヶ/25mmであった。

このステープル・ファイバーをウール混用として紡績した。紡績糸の熱特性・強力も満足のいくものであり、染色温度もポリエステル並みとすることができた。

また、このステープル・ファイバーはカーディングし、ニードルパンチ・熱処理して不織布の原料として使用することもできる。

実施例4-3

L-ラクチド96、モル8%、D-ラクチド3.2モル%を原料、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、相対粘度2.96、分子量 M_w 138000、分子量 M_n 8000、モノマー量0.47重量%、Sn含有量19ppmであり、熱安定性TG(5%)は302℃であった。

上記ポリマーを、紡糸温度228℃で、スリット幅0.15mmの紡糸孔ダブルC320個有する紡糸口金から吐出量800g/分、紡糸速度1000m/分で熔融紡糸し、空気を環状に吹き付けて冷却した後未延伸糸としてケンスに引き取った。紡糸時粘度低下率は5%であり、糸切れは、0.0回/トンであった。

この未延伸糸を40℃で予熱後、82℃で4.07倍に延伸した。延伸時のローラー巻きは、0.0回/トンで良好であった。次に、この延伸トウをスチームにより85℃に加熱しながらクリンパー（ニップ圧0.22MPa、スタッフィング圧0.05MPa）に導入して捲縮を付与した。

捲縮トウは、130℃の熱風処理機で乾燥・熱処理を行ない、油剤付与後、長さ51mmにカットし7.6d texのステープル・ファイバーを得た。

得られたステープル・ファイバーは、120℃における熱収縮率が3.5%、引張強度が3.4cN/d tex以上、伸度が48.2%、捲縮数が8.2ケ/25mmであった。

このステープル・ファイバーのカード通過性は良好であり、ニードルパンチ・熱処理後の不織布としての特性も満足のものであった。

<モノフィラメント及びその製造方法>

次にモノフィラメントとその製造方法に関する発明について説明する。

従来、ポリ乳酸組成物よりなるモノフィラメント並びにその製造する方法は開示されているが、研究レベルでの技術が多く、工業的に生産するための条件については、ほとんど明らかにされていなかった。

しかしながら、例えばポリ乳酸組成物からなる繊維、中でもモノフィラメントの場合、原料となるポリ乳酸の組成の検討、ポリマー重合度の規定、モノマー量、触媒、分子構造など、更には、モノフィラメントについての熱収縮特性等は、実生産や実用上、極めて重要なファクターとなる。

特開平7-90715には、脂肪族ポリエステルを溶融紡糸時のポリマーの粘度とポリマーの改質方法が示されているものの、上述のような、実際の生産現場において必要とされる諸条件は殆ど明らかにされていなかったため、実用に耐えるポリ乳酸モノフィラメントを得ることは、事実上不可能であるというのが現状であった。

本発明は、特定の物性のポリ乳酸組成物を用いることにより、生産性に優れかつ実用性に供することのできるポリ乳酸組成物モノフィラメントを提供するものであり、さらに詳しくは良好な熱収縮特性、引張強度を有しなおかつ加工安定性を有するポリ乳酸組成物モノフィラメントとその製造方法を提供するものである。

本発明におけるポリ乳酸組成物はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメソラクチドを原料とするものであるが、L体の比率が95モル%以上のものであることが肝要である。これはD体の比率が増加すると非晶構造となり、紡糸・延伸で配向結晶が進まず得れる繊維の物性が劣るためである。特に、引張強度が著しく低下し、一方熱収縮率が大きくなり実用上使用することは不可能だからである。

本発明において、モノフィラメントに使用するポリ乳酸組成物は、その相対粘度(η_{rel})が2.7~4.5である。この範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり十分な引張強度を得ることができず、高いと紡糸温度を上げる必要があり紡糸時の熱劣化が大きいからである。

尚、2.7以上3.9以下の場合、熱劣化を抑えることができるので好ましく、更には3.1~3.7がより好ましい。但し、3.9を超える場合でも、L体を97%以上とすれば、熱劣化を抑えることができる。

紡糸における相対粘度の低下率は、低いものほど良く、7%以下であることが好ましい。7%以下の場合、紡糸時のポリマーの分解がほとんどなく紡糸時の糸切れ等の発生もないため、紡糸性が良く延伸工程での引張強度を大きくすることができるからである。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、その重量平均分子量 M_w が好ましくは120000~220000であり、数平均分子量 M_n が好ましくは60000~110000、さらに好ましくは、 M_w 150000~200000、 M_n 80000~100000である。分子量がこの範囲にあると優れた紡糸性、十分な引張強度を得ることができるが、この範囲外であると分子量の低下が大きくなり必要とする引張強度が得られないからである。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、モノマーの含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、さらに好ましくは0.2重量%以下である。本発明に言うモノマーとはGPC分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマーが0.5重量%を超えると操作性が著しく低下する。これは、モノマー成分が熱により分解するためポリ乳酸組成物の耐熱性を低下させるからであると考えられる。

ポリ乳酸組成物中のモノマーを少なくするためには、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引して未反応のモノマーを取り除く、または重合チップを適当な液体で洗浄する、または固相重合を行うなどの方法がある。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、ポリマー中の S_n の含有量が30ppm以下であることが必要であり、好ましくは20ppm以下である。 S_n 系の触媒はポリ乳酸組成物の重合触媒として使用されるが、30ppmを超えると紡糸時に解重合が起きてしまい口金濾過圧が短時間で上昇し紡糸操作性を著しく低下させるからである。

S_n の含有量を少なくするためには、重合時に使用する量を少なくしたりチップを適当な液体で洗浄すれば良い。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、直鎖状のポリマー構造を有することが肝要である。すなわち、分岐構造をほとんど持たないものである。従来の提案では、溶融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸組成物を重合する際に少量の分岐剤を添加することが行われてきた。しかしながら、ポリ乳酸組成物の分岐構造は通常のモノフィラメント例えばポリエステルモノフィラメントなどに比べてはるかに紡糸操作性にマイナスに作用することが本発明者等によって確認された。すなわち、分岐構造がわずかでも存在するポリ乳酸組成物は、紡糸時の操作性が悪く分岐構造のないものに比べると引張強度が弱いという問題点がある。

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸操作性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

本発明に用いられるポリ乳酸は、ポリマー重量の5%減少温度であるTG(5%)が、300℃以上であることが好ましい。TG(5%)が高温である程、繊維製造、繊維加工における熱劣化が防止できるからである。

本発明のポリ乳酸モノフィラメントには、ポリ乳酸以外の他の一般的な樹脂成分も原料として用いることができるが、生分解性を有するモノフィラメントの場合、脂肪族ポリエステル等の生分解性を有する樹脂原料であることが好ましい。

本発明のポリ乳酸組成物モノフィラメントは上記のポリ乳酸組成物ポリマーを

従来公知の方法で220～250℃で溶融紡糸した後、水冷却し、以下に示す条件下で熱延伸した後、熱処理することにより製造することができる。

溶融紡糸の温度は、220～250℃とすることが好ましい。220℃以上では溶融押出しが容易であり、250℃以下であると分解が著しく抑制され、高強度のモノフィラメントを得ることが容易となるからである。

溶融紡糸したフィラメントは、一定の配向結晶化を形成するために水で冷却しながら所定の温度・倍率で延伸され、その後熱処理されポビンに巻き取られる。未延伸モノフィラメントは、1段または2段以上で熱水中70～100℃、好ましくは85～98℃で延伸される。

延伸倍率は6.0倍以上、好ましくは8.0倍以上であり、目的とするモノフィラメントの要求性能により異なり、3.5 cN/dtex以上の引張強度と40.0%以下の伸度とを有する繊維が得られるように設定される。熱処理は、沸水収縮率を10.0%以下にするためには、熱処理温度100～150℃とする。好ましくは、120～140℃である。

本発明のポリ乳酸組成物モノフィラメントの沸水収縮率は10.0%以下であることが好ましく、さらに好ましくは8.0%以下である。

沸水収縮率が10.0%以下であると、織編物に加工した場合、熱加工時での収縮が発生し難く、風合いの変化が無いため、実用に好適なものとなり、熱成形温度によって使用することができなくなるというような問題も起きないからである。

本発明のポリ乳酸組成物モノフィラメントの引張強度は3.5 cN/dtex以上が好ましく、さらに好ましくは4.4 cN/dtex以上である。

引張強度が3.5 cN/dtex以上であると加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度も十分で、実用上トラブルが発生することもないからである。

また伸度は、実用面から40.0%以下が好ましく、さらに好ましくは35.0%以下である。

延伸後の複屈折率は、 $\Delta n = 0.0250$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $\Delta n = 0.0330$ 以上である。0.0250以上であると配向が十分進むため、沸水収縮率が適度に抑えられるからである。

このようにして得られるモノフィラメントは、生産性に優れかつ実用性に供することのできる良好な熱収縮特性、引張強度を有しなおかつ加工安定性を有する。尚、通常モノフィラメントの単糸繊度は、 $220 \sim 1100 \text{ tex}$ である。本発明のモノフィラメントは、従来公知の方法により織編物に加工して使用される。

(実施例)

次に、本発明を実施例により具体的に説明する。各測定方法は、先に記したとおりである。

実施例 5-1

L-ラクチド 96.0モル%、D-ラクチド 4.0モルの仕込み比で、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、相対粘度が3.7であり、分子量 $M_w: 195000$ 、 $M_n: 94000$ であり、モノマー量が0.27重量%以下であり、Snの含有量が17ppmであり、熱安定性(5%)は319℃であった。

上記ポリマーを、単軸の押出機を使用し220℃で熔融し、口金ノズル $1.2 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$ から押出した。水冷却バスを通過した後、94℃の熱水で5.5倍に一段延伸、さらに98℃の熱水で1.2倍に二段延伸して130℃の熱風でヒート・セットして560texのモノフィラメントを製造した。

得られたモノフィラメントの沸水収縮率が9.3%、引張強度が4.4cN/tex、伸度が36.0%、複屈折率 $\Delta n = 0.0325$ であった。紡糸時粘度低下率は4%であり、紡糸時のポリマー分解が少ないと考えられるため、糸切れもほとんどなかった。

沸水収縮率が10.0%以下なので、織編物に加工した場合、熱加工時での収縮が発生し難く、風合いの変化が無いため、実用に好適なものであった。また、熱成形温度によって使用することができなくなるというような問題も起きなかった。引張強度が3.5cN/tex以上であるため、加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度、も十分に、実用上トラブルが発生することもなかった。伸度は40.0%以下であるため、実用上好適であった。複屈折率が0.0320以上であるため、配向が十分進み、沸水収縮率が適度に抑えられた。

比較例 5-1

L-ラクチド、D-ラクチドを原料、架橋剤としてトリメリット酸を0.1モル%加え、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、L体が95.5モル%であり、相対粘度が3.7であり、分子量 M_w :185000、 M_n :92000であり、モノマー量が0.8重量%以下であり、Snの含有量が16ppmであり、熱安定(5%)は320℃であった。

上記ポリマーを単軸の押出機を使用し220℃で熔融し、口金ノズル1.2mm×18本から押出した。

水冷却バスを通過した後、94℃の熱水で5.5倍に一段延伸、さらに98℃の熱水で1.2倍に二段延伸して130℃の熱風でヒート・セットして560dtexのモノフィラメントを製造したが、架橋ポリ乳酸を含んでいるため、糸切れが多く、紡糸性に劣るものであった。

実施例 5-2

L-ラクチド95.7モル%、D-ラクチド4.3モル%の仕込み比で、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、相対粘度が3.3であり、分子量 M_w :174000、 M_n :91000であり、モノマー量が0.20重量%以下であり、Snの含有量が16ppmであり、熱安定性(5%)は319℃であった。

上記ポリマーを単軸の押出機を使用し220℃で熔融し、口金ノズル1.2mm×18本から押出した。水冷却バスを通過した後、94℃の熱水で6.0倍に一段延伸、さらに98℃の熱水で1.5倍に二段延伸して130℃の熱風でヒート・セットして560dtexのモノフィラメントを製造した。

得られたモノフィラメントの沸水収縮率は6.7%、引張強度は5.1cN/dtex、伸度は33.0%、複屈折率は $\Delta n=0.0350$ であった。また、紡糸時粘度低下率は4%であり、紡糸時のポリマー分解が少ないと考えられるため、糸切れもほとんどなかった。

沸水収縮率が10.0%以下なので、織編物に加工した場合、熱加工時での収縮が発生し難く、風合いの変化が無いため、実用に好適なものであった。また、

熱成形温度によって使用することができなくなるというような問題も起きなかった。

引張強度が 3.5 cN/dtex 以上であるため、加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度も十分で、実用上トラブルが発生することもなかった。伸度は 40.0% 以下であるため、実用上好適であった。

複屈折率が 0.0320 以上であるため、配向が十分進み、沸水収縮率が適度に抑えられた。

実施例 5-3

L-ラクチド $98.9\text{mol}\%$ 、D-ラクチド $1.1\text{mol}\%$ の仕込み比で、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、相対粘度が 4.5 であり、分子量 $M_w: 230000$ 、 $M_n: 116000$ であり、モノマー量が $0.2\text{重量}\%$ 以下であり、Sn の含有量が 16 ppm であり、熱安定性 (5%) は 319°C であった。

上記ポリマーを単軸の押出機を使用し 228°C で熔融し、口金ノズル $1.2 \text{ mm} \times 18$ 本から押出した。水冷却バスを通過した後、 98°C の熱水で 6.0 倍に一段延伸、さらに 98°C の熱水で 1.85 倍に二段延伸して延伸倍率を 11.1 倍とし、 130°C の熱風でヒート・セットして 560 dtex のモノフィラメントを製造した。

得られたモノフィラメントの沸水収縮率が 4.2% 、 100°C 熱風処理後の縮率が 3.1% 、引張強度は 5.15 cN/dtex 、伸度は 28.0% であった。また、紡糸時粘度低下率は 4% であり、紡糸時のポリマー分解が少ないと考えられるため、糸切れもほとんどなかった。

沸水収縮率が 6.0% 以下、 100°C 熱風処理後の収縮率が 4.0% なので織編物に加工した場合、熱加工時での収縮がきわめて発生し難く、風合いの変化がほとんど無いため、実用に好適なものであった。

引張強度が 4.85 cN/dtex 以上であるため、加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度も十分で、実用上トラブルが発生することもなかった。伸度は 30.0% 以下であるため、実用上好適であった。

<フラットヤーン、その製造方法>

次にフラットヤーンとその製造方法に係る発明について説明する。

ポリ乳酸組成物からなる繊維状物、中でもフラットヤーンの場合、原料となるポリ乳酸の組成の検討、ポリマー重合度の規定、モノマー量、触媒、分子構造など、更には、フラットヤーンについての熱収縮特性等は、実生産や実用上、極めて重要なファクターとなる。

たとえば、特許第2733184号ではグリコール酸と多塩基酸を構成成分とする脂肪族ポリエステルを溶融押出成形したフラットヤーンについての記述がある。ポリ乳酸については、従来技術についてのみ言及しているだけで詳細な記述がない。実際の生産現場において必要とされる諸条件は殆ど明らかにはされていなかったため、実用に耐えるポリ乳酸フラットヤーンを得ることは、事実上不可能であるというのが現状であった。

本発明は、特定の物性のポリ乳酸組成物を用いることにより、生産性に優れかつ実用性に供することのできるポリ乳酸組成物フラットヤーンを提供するものであり、さらに詳しくは良好な熱収縮特性、引張強度を有しなおかつ加工安定性を有するポリ乳酸組成物フラットヤーンとその製造方法を提供するものである。

本発明におけるポリ乳酸組成物はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメソラクチドを原料とするものであるが、L体の比率が95モル%以上のものであることが肝要である。これはD体の比率が増加すると非晶構造となり、延伸で配向結晶が進まず得られる繊維の物性が劣るためである。特に、引張強度が著しく低下し、一方熱収縮率が大きくない実用上使用することは不可能だからである。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、その相対粘度(η_{rel})が2.7~4.5である。この上限を超えると、溶融押出時の温度設定を高くする必要があり、結果として熱劣化が多くなる。逆に下限より低いと、ポリマーの耐熱性が悪く十分な引張強度を得ることができない。相対粘度の好ましい範囲は3.3~4.3である。

溶融押出における相対粘度の低下率は、低いものほど良く、7%以下であることが好ましい。7%以下の場合、溶融押出時のポリマーの分解がほとんどなく溶融押出時のフィルムの不均一等の発生もないため、フィルム成形性が良く延伸で

の引張強度を大きくすることができるからである。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、その重量平均分子量 M_w が好ましくは125000～230000であり、数平均分子量 M_n が好ましくは73000～116000、さらに好ましくは、 M_w 174000～215000、 M_n 91000～107000である。分子量がこの範囲にあるれたフィルム成形性、十分な引張強度を得ることができるからである。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、モノマーの含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、さらに好ましくは0.2重量%以下である。本発明に言うモノマーとはGPC分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマーが0.5重量%以下であると、操作性が良いため好ましい。これは、熱により分解するモノマー成分が少ないほど、ポリ乳酸組成物の耐熱性に優れるからであると考えられる。

ポリ乳酸組成物中のモノマーを少なくするためには、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引して未反応のモノマーを取り除く、または重合チップを適当な液体で洗浄する、または固相重合を行うなどの方法がある。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、ポリマー中の Sn の含有量が30ppm以下であることが必要であり、好ましくは20ppm以下である。 Sn 系触媒はポリ乳酸組成物の重合触媒として使用されるが、30ppm以下であると、溶融押出時の解重合が少なく、口金濾過圧の上昇が抑えられて、溶融押出性に優れるからである。

Sn の含有量を少なくするためには、重合時に使用する量を少なくしたりチップを適当な液体で洗浄すれば良い。

本発明におけるポリ乳酸組成物は、直鎖状のポリマー構造を有することが肝要である。すなわち、分岐構造をほとんど持たないものである。従来の提案では、溶融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸組成物を重合する際に少量の分岐剤を添加することが行われてきた。しかしながら、ポリ乳酸組成物の分岐構造は通常のフラットヤーン例えばポリエステルフラットヤーンなどに比べてはるかにフィルム成形性にマイナスに作用することが本発明者等によって確認された。すなわち、分岐構造がわずかでも存在するポリ乳酸組成物は、フィルム成形時の操業

性が悪く分岐構造のないものに比べると引張強度が弱いという問題点がある。

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であってもフィルム成形性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

本発明に用いられるポリ乳酸は、ポリマー重量の5%減少温度であるTG(5%)が、300℃以上であることが好ましい。TG(5%)が高温である程、フラットヤーン製造、フラットヤーン加工における熱劣化が防止できるからである。

本発明のポリ乳酸フラットヤーンには、ポリ乳酸以外の他の一般的な樹脂成分も原料として用いることができるが、生分解性を有するフラットヤーンの場合、脂肪族ポリエステル等の生分解性を有する樹脂原料であることが好ましい。

本発明のポリ乳酸組成物フラットヤーンは上記のポリ乳酸組成物ポリマーを用いて従来公知の方法で製造することができるが、例えば、熔融押出後、冷却固化し、以下に示す条件で熱延伸した後、熱処理することにより製造することができる。

熔融押出の温度は、180～250℃とすることが好ましい。180℃以上では熔融押出が容易であり250℃以下であると分解が著しく抑制され、高強度のフラットヤーンを得ることが容易となるからである。

熔融押出したフィルム成形物は、一定の配向結晶化を形成するために冷却した後、所定の温度・倍率で延伸され、その後熱処理されボビンに巻き取られる。フィルム成形物をリボン状にスリットして、1段または2段以上で80～130℃、好ましくは100～120℃で延伸する。

延伸倍率は4.0倍以上、好ましくは5.0倍以上であり、目的とするフラットヤーンの要求性能により異なり、該2.6cN/dtex以上の引張強度と40.0%以下の伸度とを有するフラットヤーンが得られるように設定される。

延伸後の熱処理温度は、80℃で10分熱処理後の収縮率を5.0%以下にするために、100～150℃とするのが好ましく、更に好ましくは、110～140℃である。

本発明のポリ乳酸組成物フラットヤーンの80℃で10分熱風処理後の収縮率は5.0%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3.0%以下である。80℃で10分熱風処理後の収縮率が5.0%以下であると、繊維物に加工した場合、熱加工時での収縮が発生し難く、風合いの変化が無いため、実用に好適なものとなり、熱成形温度によって使用することができなくなるというような問題も起きないからである。

本発明のポリ乳酸組成物フラットヤーンの引張強度は2.6 cN/dtex以上が好ましく、さらに好ましくは3.0 cN/dtex以上である。引張強度が2.6 cN/dtex以上であると加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度も十分で、実用上トラブルが発生することもないからである。

また伸度は、実用面から40.0%以下が好ましく、さらに好ましくは35.0%以下である。

このようにして得られるフラットヤーンは、生産性に優れかつ実用性に供することのできる良好な熱収縮特性、引張強度を有しなおかつ加工安定性を有する。

尚、通常フラットヤーンの織度は3~6mm幅の場合330dtex~1100dtexである。6~12mm幅の場合は560dtex~3300dtexである。

本発明のフラットヤーンは、従来公知の方法により繊維物に加工して使用される。

(実施例)

次に、本発明を実施例により具体的に説明する。物性値の測定は下記の通りである。下記に記載のないものは既述の方法により測定した。

<紡糸時粘度低下率>

ダイスから出てきたフィルム状物の相対粘度(η_{rel})を測定し、次式より求めた。本実施例における溶融ポリマーの滞留時間は約10分である。

$$\text{溶融押出時粘度低下率 (\%)} = (\text{ポリマー相対粘度} - \text{フィルム相対粘度}) / \text{ポリマー相対粘度} \times 100$$

実施例6-1

L-ラクチド96.0モル%、D-ラクチド4.0モル%の仕込み比で、オク

チル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、相対粘度が3.7であり、分子量 M_w :195000、 M_n :94000であり、モノマー量が0.27重量%以下であり、Snの含有量が17ppmであり、熱安定性(5%)は319℃であった。

上記ポリマーを、単軸の押出機を使用し190℃で熔融し、30cmφリップギャップ1.0mmのサーキュラーダイス成形装置から熔融押出し、冷却固化してシート原反を作った。この原反を6mm幅にスリットして、熱板延伸を行い、緩和熱延伸は熱風で行った。115℃の熱板で5.0倍に一段延伸さらに120℃の熱板で1.2倍に二段延伸して130℃の熱風、緩和率5%でヒート・セットして、3mm幅の560d texのフラットヤーンを製造した。

得られたフラットヤーンの収縮率は3.9%、引張強度が2.9cN/d tex、伸度が33.0%であった。熔融押出し時粘度低下率は4%であり、熔融押出し時のポリマー分解が少ないと考えられるため、シート原反成形時のトラブルもほとんどなかった。収縮率が5.0%以下なので、織編物に加工した場合、熱加工時での収縮が発生し難く、風合いの変化が無いため、実用に好適なものであった。また、熱成形温度によって使用することができなくなるというような問題も起きなかった。引張強度2.6cN/d texが以上であるため、加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度も十分で、実用上トラブルが発生することもなかった。伸度は40.0%以下であるため、実用上好適であった。

比較例6-1

L-ラクチド、D-ラクチドを原料、架橋剤としてトリメリット酸を0.1モル%加え、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。得られたポリマーはL体が95.5モル%であり、相対粘度が3.7であり、分子量 M_w :185000、 M_n :92000であり、モノマー量が0.18重量%以下であり、Snの含有量が16ppmであり、熱安定(5%)は320℃であった。

上記ポリマーを、単軸の押出機を使用し190℃で熔融し、30cmφリップギャップ1.0mmのサーキュラーダイス押出装置から熔融押出し、冷却固化してシート原反を作った。架橋ポリ乳酸を含んでいるため、シート原反成形時のト

ラブルが多く、熔融押出性に劣るものであった。この原反を6mm幅にスリットして、熱板延伸を行い、緩和熱処理は熱風で行った。118℃の熱板で5.0倍に一段延伸さらに120℃の熱板で1.2倍に二段延伸して125℃の熱風、緩和率5%でヒート・セットして、3mm幅の560 d t e x のフラットヤーンを製造した。架橋ポリ乳酸を含んでいるため、スリットヤーン延伸時のトラブルが多く、延伸性に劣るものであった。

実施例6-2

L-ラクチド95.7モル%、D-ラクチド4.3モル%の仕込み比で、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、相対粘度が3.3であり、分子量 M_w :174000、 M_n :91000であり、モノマー量が0.20重量%以下であり、Snの含有量が16ppmであり、熱安定性(5%)は319℃であった。

上記ポリマーを、単軸の押出機を使用し190℃で熔融し、30cmφリップギャップ1.0mmのサーキュラーダイス押出装置から熔融押出し、冷却固化してシート原反を作った。この原反を6mm幅にスリットして、熱板延伸を行い、緩和熱処理は熱風で行った。115℃の熱板で5.5倍に一段延伸さらに120℃の熱板で1.2倍に二段延伸して130℃の熱風、緩和率5%でヒート・セットして、3mm幅の890 d t e x のフラットヤーンを製造した。

得られたフラットヤーンの収縮率は4.3%、引張強度が2.7 c N / d t e x、伸度が36.0%であった。熔融押出時粘度低下率は4%であり、熔融押出時のポリマー分解が少ないと考えられるため、シート原反成形時のトラブルもほとんどなかった。収縮率が5.0%以下なので、繊維物に加工した場合、熱加工時での収縮が発生し難く、風合いの変化が無いため、実用に好適なものであった。また、熱成形温度によって使用することができなくなるというような問題も起きなかった。引張強度2.6 c N / d t e x が以上であるため、加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度も十分で、実用上トラブルが発生することなかった。伸度は40.0%以下であるため、実用上好適であった。

実施例6-3

L-ラクチド98.5モル%、D-ラクチド1.5モル%の仕込み比で、オク

チル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、相対粘度が4.2であり、分子量 M_w :201000、 M_n :103000であり、モノマー量が0.20重量%以下であり、 S_n の含有量が16ppmであり、熱安定性(5%)は319℃であった。

上記ポリマーを、単軸の押出機を使用し190℃で溶融し、30cmφリップギャップ1.0mmのサーキュラーダイス押出装置から溶融押出し、冷却固化してシート原反を作った。この原反を6mm幅にスリットして、熱板延伸を行い、緩和熱処理は熱風で行った。118℃の熱板で5.5倍に一段延伸さらに120℃の熱板で1.2倍に二段延伸して130℃の熱風、緩和率5%でヒート・セットして、3mm幅の890dtexのフラットヤーンを製造した。

得られたフラットヤーンの収縮率は1.9%、引張強度が3.4cN/dtex、伸度が30.0%であった。溶融押出時粘度低下率は4%であり、溶融押出時のポリマー分解が少ないと考えられるため、シート原反成形時のトラブルもほとんどなかった。

収縮率が5.0%以下なので、繊維物に加工した場合、熱加工時での収縮が発生し難く、風合いの変化が無いため、実用に好適なものであった。また、熱成形温度によって使用することができなくなるというような問題も起きなかった。引張強度2.6cN/dtexが以上であるため、加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度も十分で、実用上トラブルが発生することもなかった。伸度は40.0%以下であるため、実用上好適であった。

<仮燃糸、その製造方法>

次に、仮燃糸とその製造方法に関する発明を紹介する。

現在知られている生分解性の樹脂を原料とする仮燃糸は、加工中に糸切れが多発するため、長期の操業が困難であり、引張強度、伸縮復元率が低く、仮燃加工糸としての捲縮特性が極めて乏しい。又、織り編み加工等の後加工において糸切れや毛羽が多発するため、好品位の生地が安定的に提供できないという問題がある。

本発明者らは、仮燃糸の原料となるポリ乳酸の物性を著しく吟味し、特定の物性のポリ乳酸を用いることにより、操業性と物性に優れる仮燃糸を発明したもの

であって、その目的とするところは、操作性に優れること、すなわち、仮燃加工が可能であって、糸切れ、単糸切れがなく、さらに繊維物性に優れること、引張強度、伸縮復元率等の物性値がポリエステル系の仮燃糸に匹敵し、実用上問題のないポリ乳酸からなる仮燃糸とその製造方法を提供することにある。

この仮燃糸の発明は下記の構成要件を満たすものである。

まず、第一の発明として、主としてポリ乳酸樹脂からなる仮燃糸であって、該ポリ乳酸中のモノマー含有量が0.5重量%以下である事を特徴とする、ポリ乳酸仮燃糸、である。

更に、第二の発明として、第一の発明のより好ましい態様として、該ポリ乳酸樹脂のL体が95モル%以上であるポリ乳酸仮燃糸、である。

更に、より好ましい態様として、該ポリ乳酸樹脂が直鎖状である、第一の発明又は第二の発明に記載のポリ乳酸仮燃糸、である。

更に、より好ましい態様として、該ポリ乳酸樹脂の η_{rel} が2.7~3.9である、第一乃至第三の発明に記載のポリ乳酸仮燃糸、である。

更に、より好ましい態様として、該ポリ乳酸樹脂のSnの含有量が30ppm以下である、第一乃至第四の発明に記載のポリ乳酸仮燃糸、である。

更に、より好ましい態様として、引張強度が2.4cN/dtex以上である、第一乃至第五の発明に記載のポリ乳酸仮燃糸、である。

更に、より好ましい態様として、伸縮復元率が10%以上である、第一乃至第六の発明に記載のポリ乳酸仮燃糸、である。

そして、このようなポリ乳酸仮燃糸を製造する方法として、ポリ乳酸仮燃糸を製造するに際して、第一乃至第五の発明に記載のポリ乳酸樹脂からなり、 Δn が $0.010 \sim 0.035$ 、引張強度 S (cN/dtex)と破断伸度 E (%)が $15 \leq S \times \sqrt{E} \leq 23$ であるポリ乳酸未延伸糸を用い、延伸温度110℃以上、延伸倍率1.3~1.8で延伸同時仮燃加工を施す事を特徴とするポリ乳酸仮燃糸の製造方法、である。

本発明におけるポリ乳酸は、モノマーの含有量が0.5重量%以下であることが必要である。本発明でいうモノマーとは、GPC分析法によって算出される分質量1000以下の成分のことである。モノマー量が0.5重量%を超えると、

糸糸が脆化し易くなり、かつ施燃体において極度のストレスがかかるため、引張強度が著しく低下するからである。又、同理由によって加工中に糸切れが多発して、仮燃の操業性が不安定となるからである。

ポリ乳酸中の未反応のモノマーを取り除く方法としては、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引するのが一般的である。重合チップを適当な液体で洗浄したり、固相重合するなどの方法もある。

さらに本発明におけるポリ乳酸としては、天然に存在するL-乳酸とその光学異性体であるD-乳酸、およびこれらの2量体であるL-ラクチド、D-ラクチド、メソラクチド等が挙げられ、L体の比率は95モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは98モル%以上である。

L体の比率が95モル%以上であれば、耐熱性が高いため、比較的高温で熱セットしても、引張強度が殆ど低下しないからである。又、十分に熱セットできるため、伸縮復元性が高くなり、優れた捲縮特性の仮燃糸を得ることができるからである。

さらに、本発明におけるポリ乳酸は直鎖状であることが好ましい。すなわち、分岐構造のないことが好ましい。これまでに熔融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸の重合工程で分岐剤を添加する方法が提案されている。しかしながら、通常のポリエステルに比べて、ポリ乳酸の場合は、分岐構造が仮燃糸の物性、操業性にはるかにマイナスに作用することが本発明者らによって明らかにされた。すなわち、分岐構造が存在しないポリ乳酸からなるマルチフィラメントは仮燃時に糸切れが少なく、これによって得られる仮燃糸は、分岐構造があるものに比べて引張強度が高いという利点がある。

分岐構造のない直鎖構造のポリ乳酸を得るためには、ポリマーの原料として分岐構造を生成させるもの、例えば3価、4価のアルコールやカルボン酸等を使用しないことが必要であり、何らかの理由でこれらを使用することがあっても、仮燃操業性に影響を及ぼさない必要最小限度の量に留めておくことが肝要である。

さらに、本発明におけるポリ乳酸は、相対粘度 (η_{rel}) が2.7~3.9であることが好ましい。相対粘度が、2.7~3.9であれば、より優れた仮燃糸を得ることができるからである。すなわち、引張強度の低下が最小限に抑えら

れ、仮燃工程において糸切れが減少するからである。

さらに、本発明におけるポリ乳酸は、ポリマー中のSnの含有量が30ppm以下であることが好ましい。Sn系の触媒は、ポリ乳酸の重合触媒として使用されるが、Snの含有量が30ppm以下であれば、引張強度の低下が最小限に抑えられ、仮燃工程において糸切れが減少するからである。

本発明に用いる仮燃原系には、上述の物性を有しない他のポリ乳酸やポリ乳酸以外の他の一般的な樹脂成分も併用の原料として用いることができるが、生分解性を有する仮燃系の場合、脂肪族ポリエステル等の生分解性を有する樹脂原料であることが好ましい。

本発明における仮燃糸は、引張強度が2.5cN/dtex以上であることが好ましい。引張強度が2.5cN/dtex以上であれば、織り編み加工等の後工程において、糸切れや毛羽が減少するからである。

さらに、本発明における仮燃糸は、皺防止の観点からは、沸水収縮率が5%以上であることが好ましい。沸水収縮率が5%以上であれば、生地染色加工を施しても、皺ができないからである。

また、強度を重視する場合には、沸水収縮率が15%以下であることが好ましい。15%以下であれば、寸法や目付が大幅に狂うことがなく、生地の引張強度、引裂強度が保たれるからである。

従って、皺防止と強度の両方を満足させたい場合には、沸水収縮率が5~15%であることが好ましい。

さらに、本発明における仮燃糸は、伸縮復元率が10%以上であることが好ましい。伸縮復元率が10%以上であれば、生地に伸縮性が付与されて、ストレッチ性が要求される用途への展開が可能になるからである。又、仮燃糸の捲縮特性によって、膨らみ感のある生地を供給することができるからである。

さらに、仮燃糸の原糸が上述のポリ乳酸からなる繊維であれば、既存の仮燃機を用いて仮燃することができる。施燃体がゴム系の素材からなるクロスベルトタイプ、施燃体が金属からなるピンタイプ、ディスクにて処理を行うフリクションタイプ等が挙げられるが、特に限定はしない。

熱セットするためのプレートヒーターの温度は、110~150℃が好ましく、

さらに好ましくは120℃～140℃である。150℃以下では、ポリ乳酸の融点が170℃であるため、分子の配向が乱されることがなく、引張強度が著しく低下することがない。110℃以上では、十分に熱セットできるため、伸縮復元率が高くなり、捲縮特性に優れた仮燃糸を得ることができる。

(実施例)

以下、実施例により、具体的に本発明を説明する。最初に、ポリマー物性の分析方法等紹介するが、ここに記載のないものは既に紹介済みである。

(引張強度)

試料に表示繊維の1/10gのおもりをつるして荷重を与え、テンシロン型の引張試験機を用いて、長さ20cmの試料を速度20cm/分で引張り、切断時の強力から、次式により算出した。

引張強度 (cN/dtex) = 強力 / 実繊維

(破断伸度)

試料に表示繊維の1/10gのおもりをつるして荷重を与え、インストロン型の引張試験機を用いて、つかみ間隔50cmの試料を速度50cm/分で引張、切断時のつかみ間隔(L)を測定し、次式により算出した。

伸度 (%) = $(L - 50) / 50 \times 100$

(沸水収縮率)

枠周100cmの検尺機を用いて表示繊維1/10gのおもりをつるして荷重を与え、巻き数10回的小かせを作製し、これに表示繊維の1/10×20gのおもりをつるして重荷重をかけて、常温の水中に浸漬し、8分後の長さを測定した。次いで水中より取り出し、8の字状にして2つに折り重ね、さらに8の字状にして沸騰水中で80分間浸漬し、その後再び水中にて表示繊維の1/10×20gのおもりをつるして重荷重をかけて、8分後の長さを測定し、次式により算出した。

沸水収縮率 (%) = $(\text{初期試料長} - \text{収縮後の試料長}) / \text{初期試料長} \times 100$

(伸縮復元率)

試料に表示繊維の1/10gのおもりをつるして荷重を与え、かせ長40cm巻き数10回的小かせを作製し、これに表示繊維の1/10×20gのおもりを

つるして重荷重を与え、温度 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の水中に 3 分間浸漬し、かせ長 (a) を測定し、次いで重荷重を取り除いて 2 分間放置した後再びかせ長 (b) を測定し、次式により算出した。

$$\text{伸縮復元率 (\%)} = (a - b) / a \times 100$$

(仮燃の操作性)

仮燃の操作性を下記の基準によって総合的に評価した。

- ◎； 糸切れの頻度が、48 鍾中、1 回以下 / 1 日
- ； 糸切れの頻度が、48 鍾中、2 ~ 5 回 / 1 日
- △； 糸切れの頻度が、48 鍾中、6 ~ 15 回 / 1 日
- ×； 糸切れの頻度が、48 鍾中、16 回以上 / 1 日

(製織の操作性)

WJL を用いて製織した場合の操作性を下記の基準によって総合的に評価した。

- ◎； 糸切れの頻度が、1 日で 0 回
- ； 糸切れの頻度が、1 日で 1 ~ 2 回
- △； 糸切れの頻度が、1 日で 3 ~ 9 回
- ×； 糸切れの頻度が、1 日で 10 回以上

(織物の風合)

生地 の風合を下記の基準によって総合的に評価した。

- ◎； レギュラーポリエステル糸使用時とほぼ同等の膨らみ感がある。
- ； レギュラーポリエステル糸使用時に比べてやや膨らみ感到に欠ける。
- △； 原糸使用時に比べてやや膨らみ感がある。
- ×； 膨らみ感が殆どない。

(実施例 7-1)

施燃体がクロスベルトである仮燃機 33H-マッハクリンパー (村田機械社製) を用いて、表 7-1 に示す組成のポリ乳酸からなる繊維から、 130°C で熱セットして、引張強度 3.2 cN/dtex 、伸縮復元率 16.4% の仮燃糸が得られた。操作性は良好で、1 トン以上加工したが糸切れは殆どなかった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れは殆どなく、十分な膨らみ感のある生地が製造できた。

(実施例 7-2)

施燃体がピンである仮燃機 S T-5 (三菱重工社製) を用いて、表 7-1 に示す組成のポリ乳酸からなる繊維から、130℃で熱セットして、引張強度 2.9 cN/dtex、伸縮復元率 14.8% の仮燃糸が得られた。操作性は比較的良好で、1 トン以上加工したが糸切れはあまりなかった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れが殆どなく、十分な膨らみ感のある生地が製造できた。

(比較例 7-1)

施燃体がクロスベルトである村田機械製の仮燃機 33H-マツハクリンパーを用いて、モノマー量の多いポリ乳酸からなる繊維から、引張強度 1.9 cN/dtex、伸縮復元率 13.3% の仮燃糸が得られた。モノマー量が多いため、引張り強度が低くなり、糸切れが多く発生するなど操作性がかなり悪かった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したが、糸切れが多かった。

(実施例 7-3)

比較例 7-1 で用いた仮燃機を用いて、表 7-1 に示す L 体の割合が少ないポリ乳酸からなる繊維から、引張強度 1.2 cN/dtex、伸縮復元率 6.7% の仮燃糸が得られた。沸水収縮率はやや高く操作性にやや劣るものの、この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れはあまりなかった。

(実施例 7-4)

比較例 1 で用いた仮燃機を用いて、表 7-1 に示す分岐のあるポリ乳酸からなる繊維から、引張強度 2.2 cN/dtex、伸縮復元率 13.1% の仮燃糸が得られた。分岐のない実施例 1 に比べて引張強度が劣るため多少糸切れするなど操作性はやや不良であったが、伸縮復元率は 10% 以上と高かった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れもあまりなく、膨らみ感のある生地が製造できた。

(実施例 7-5)

比較例 7-1 で用いた仮燃機を用いて、表 7-1 に示す相対粘度の低いポリ乳

酸からなる繊維から、引張強度 1.6 cN/dtex 、伸縮復元率 14.5% の仮燃糸が得られた。相対粘度が好適な値の実施例 1 に比べて引張強度が劣るため、多少糸切れするなど操作性はやや不良であったが、沸水収縮率が低く伸縮復元率が高かった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れもあまりなく、膨らみ感のある生地が製造できた。

(実施例 7-6)

比較例 7-1 で用いた仮燃機を用いて、表 1 に示す相対粘度の高いポリ乳酸からなる繊維から、引張強度 2.3 cN/dtex 、伸縮復元率 13.3% の仮燃糸が得られた。相対粘度が好適な値の実施例 7-1 に比べて引張強度が劣るため、多少糸切れするなど操作性はやや不良であったが、沸水収縮率が低く伸縮復元率が高かった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れもあまりなく、膨らみ感のある生地が製造できた。

(実施例 7-7)

比較例 7-1 で用いた仮燃機を用いて、表 1 に示す S_n の含有量の多いポリ乳酸からなる繊維から、引張強度 1.3 cN/dtex 、伸縮復元率 12.8% の仮燃糸が得られた。 S_n 量の少ない実施例 1 に比べて引張強度が低く、多少糸切れするなど操作性はやや不良であったが、沸水収縮率が低く伸縮復元率が高かった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れもあまりなく、膨らみ感のある生地が製造できた。

【表 7-1】

No. 7-	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
Sn 含有量 (ppm)	16	16	18	21	19	16	15	62
ポリマー相対粘度 η_{rel}	3.05	3.05	2.92	3.05	3.04	2.05	4.02	2.94
モノマー量 (重量%)	0.24	0.24	1.02	0.27	0.26	0.25	0.24	0.24
分岐構造	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し	無し
シ体(モル%)	98.6	98.6	98.2	92.6	99.0	97.6	97.0	95.5
施燃体	クロス ベルト	ピン	クロス ベルト	クロス ベルト	クロス ベルト	クロス ベルト	クロス ベルト	クロス ベルト
プレートヒーター 温度 (°C)	130	130	130	130	130	130	130	130
引張強度 (cN/dtex)	3.17	2.91	1.85	1.23	2.20	1.59	2.29	1.32
破断伸度 (%)	26.7	27.2	26.4	22.2	28.7	24.2	27.4	25.0
伸縮復元率 (%)	16.4	14.8	13.3	6.7	13.1	14.5	13.3	12.8
沸水収縮率 (%)	10.8	9.8	10.3	25.1	10.4	10.1	12.3	11.6
仮燃の 操作性	◎	○	×	△	△	△	△	△
製罐の 操作性	◎	◎	×	○	○	○	○	○
織物の 風合	◎	◎	○	△	○	○	○	○

次に本発明の製造方法について説明する。

本発明の仮燃糸は、複屈折 (Δn) が $0.010 \sim 0.035$ で引張強度 S (cN/dtex) と破断伸度 E (%) が下式の範囲にあるポリ乳酸高配向未延伸糸を用いる必要がある。

$$1.5 \leq S \times \sqrt{E} \leq 2.3$$

ポリ乳酸繊維は他の合成繊維に比べて耐熱性に劣るため、複屈折 (Δn) が 0.010 未満で、 $S \times \sqrt{E}$ が 1.5 未満のポリ乳酸未延伸糸では延伸仮燃工程でフィラメントが融着し、加工が不安定となる。一方 Δn が 0.035 を超えて、 $S \times \sqrt{E}$ が 2.3 を超えるポリ乳酸高配向未延伸糸では高い配向性を有するため物性を有する糸が得られない。

本発明では、延伸同時仮燃加工時のヒーター温度は 110°C 以上であることが

必要である。110℃未満では十分な物性を持った仮燃糸を得る事ができない。

延伸同時仮燃加工時の延伸倍率は1.3～1.8倍であることが必要である。1.3倍未満では十分な物性を得る事ができず、1.8倍を超えると糸切れが発生し実質生産する事はできない。

尚、上記の物性を損なわない範囲で、他のポリマーを併用することができるが、生分解性の仮燃糸を製造する場合には、生分解性を有するポリマー原料を用いる事が好ましい。

(実施例)

[ポリマーの重合]

L-ラクチド、D-ラクチドを原料として、オクチル酸スズを重合触媒として、定法によりポリ乳酸を重合した。比較の為に、架橋剤としてトリメリット酸を0.1モル%を加えたものも重合した。得られたポリマーは135℃で固相重合を行い、残存モノマー量の低減を図ったが一部は比較のために固相重合を行わなかった。

実施例8-1～8-4、比較例8-1～8-10

各ポリ乳酸ポリマーを所定の温度で熔融し、直径0.3mmの口金から紡出し、紡糸速度3800m/分で巻き取った後、延伸同時仮燃加工を行い、84dtex/24fの仮燃糸を作製した。延伸同時仮燃機は村田機械製の33Hマッハクリンパーを使用した。

表8-1～8-3の実施例データに示したように、本発明の条件により製造したものは素晴らしい物性を有していた。一方、比較例8-1～8-7に示したように、未延伸糸の Δn 、S、Eが本発明の範囲外のものは十分な物性の仮燃糸が得られなかった。

【表 8 - 1】

		比 較 例			実 施 例	
No. 8-		1	2	3	1	2
Sn含有量 (ppm)		18	19	62	26	17
ポリマー 相対粘度 η_{rel}		2.92	3.02	2.94	2.93	2.98
モノマー量 (重量%)		3.46	0.98	0.24	0.26	0.25
分岐構造		無し	無し	無し	無し	無し
L体(モル%)		99.0	98.5	98.7	98.7	98.6
紡糸温度 (°C)		230	230	230	230	230
紡糸粘度 低下率(%)		20.3	10.0	17.6	5.0	3.6
未 延 伸 糸	引張強度 (cN/dtex)	1.55	1.87	1.76	2.07	2.12
	破断伸度 (%)	62.3	60.3	61.7	61.6	59.6
	Δn	0.007	0.008	0.009	0.013	0.015
	S/\sqrt{E}	12.2	14.5	13.8	16.2	16.4
	毛羽	×	×	×	○	○
仮 燃 糸	延伸仮燃倍率	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ヒタ-温度(°C)	130	130	130	130	130
	引張強度 (cN/dtex)	1.76	2.02	2.04	2.67	2.68
	沸水収縮率 (%)	10.6	11.2	10.8	9.8	9.8
	伸縮復元率 (%)	10.2	11.5	11.8	13.6	14.1
	毛羽	×	×	×	○	○

【表 8 - 2】

		比較例						
No.	8-	4	5	6	7	8	9	10
Sn含有量 (ppm)		19	18	20	16.0	16.0	16.0	16.0
ポリマー 相対粘度 η_{rel}		3.04	2.58	4.02	3.04	3.03	3.03	3.03
モノマー量 (重量%)		0.26	0.25	0.24	0.26	0.26	0.26	0.26
分岐構造		有り	無し	無し	無し	無し	無し	無し
L体(モル%)		99.0	98.7	99.0	94.7	98.9	98.9	98.9
紡糸温度 (°C)		230	230	245	230	230	230	230
紡糸粘度 低下率(%)		6.0	8.0	15.0	5.0	4.0	4.0	4.0
未 延 伸 糸	引張強度 (cN/dtex)	1.89	1.76	1.88	1.88	2.26	2.26	2.26
	破断伸度 (%)	59.0	60.0	61.0	58.0	59.7	59.7	59.7
	Δn	0.009	0.008	0.008	0.008	0.017	0.017	0.017
	S/\sqrt{E}	14.5	13.6	14.6	14.3	17.4	17.4	17.4
	毛羽	○	×	×	○	○	○	○
延伸回復倍率		1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5	2.0
ヒータ温度(°C)		130	130	130	130	130	105	130
仮 縮 糸	引張強度 (cN/dtex)	2.06	1.92	1.96	2.24	2.29	2.28	2.20
	沸水収縮率 (%)	10.6	9.8	9.8	20.4	9.8	13.6	9.6
	伸縮復元率 (%)	10.6	13.0	13.4	14.4	12.4	8.4	12.4
	毛羽	○	×	×	○	○	○	○

【表 8-3】

		実 施 例	
No. 8-		3	4
Sn含有量 (ppm)		1 6	1 5
ポリマー 相対粘度 η_{rel}		3. 0 5	2. 9 4
モノマー量 (重量%)		0. 1 5	0. 1 3
分岐構造		有り	有り
L体(モル%)		9 9. 0	9 8. 7
紡糸温度 (°C)		2 3 0	2 3 0
紡糸粘度 低下率(%)		5. 2	5. 0
未 延 伸 糸	引張強度 (cN/dtex)	2. 2 4	2. 2 9
	破断伸度 (%)	5 8. 9	6 0. 0
	Δn	0. 025	0. 024
	$S\sqrt{E}$	1 7. 2	1 7. 7
	毛羽	○	○
延伸仮燃倍率		1. 5	1. 5
ヒ-ク-温度(°C)		1 3 0	1 3 0
仮 燃 糸	引張強度 (cN/dtex)	2. 6 9	2. 6 3
	沸水収縮率 (%)	1 0. 6	1 0. 8
	伸縮復元率 (%)	1 5. 6	1 4. 6
	毛羽	○	○

＜長繊維不織布＞

最後に本発明の長繊維不織布について説明する。

ポリ乳酸系の長繊維不織布として次のものが知られている。すなわち、ポリ乳酸にバインダー用樹脂として、1, 4ブタンジオールとコハク酸から合成されるポリブチレンサクシネート重合体をウレタン結合により高分子量化したポリマーを所定量ブレンドした芯鞘構造ではない長繊維不織布である。しかしこれは相溶性が悪く、十分な引張強度を持った長繊維不織布を得る事が出来ない。

本発明者等は、繊維の原料となるポリ乳酸の物性を厳しく吟味し、特定の物性のポリ乳酸を用い芯鞘構造にする事で、引張強度、伸度等の物性値がポリエステル、ナイロン、ポリプロピレン繊維並みの物性を有する、ポリ乳酸長繊維不織布を発明した。

すなわち本発明の第一は、ポリ乳酸（PLA）を主体とし、芯鞘構造を持つ長繊維不織布であって、芯鞘比率が面積比で1：1～5：1であり、鞘成分が芯成分より低い融点を有するポリ乳酸か、ポリ乳酸とポリ乳酸より低い融点を有する他の生分解性ポリマーのブレンド物である事を特徴とするポリ乳酸長繊維不織布である。

又、本発明の第二は芯鞘構造を持つ長繊維不織布であって、（a）芯成分が直鎖状で、相対粘度が2.5～3.5であり、Snの含有量が30ppm以下であり、L体が98モル%以上のポリ乳酸であり、（b）鞘成分が直鎖状で、相対粘度が2.5～3.5であり、Snの含有量が30ppm以下であり、L体が96%以下のポリ乳酸であり、芯鞘比率が面積比で1：1～5：1である事を特徴とするポリ乳酸長繊維不織布である。

本発明の第三は芯鞘構造を持つ長繊維不織布であって、（a）芯成分が直鎖状で、相対粘度が2.5～3.5であり、Snの含有量が30ppm以下であり、L体が98%以上のポリ乳酸であり、（b）鞘成分の直鎖状で、相対粘度が2.5～3.5であり、Snの含有量が30ppm以下であり、L体が98モル%以上のポリ乳酸と、1, 4ブタンジオールとコハク酸から合成されるポリブチレンサクシネート重合体をウレタン結合により高分子量化したポリマーのブレンド物でポリ乳酸の重量比が50～90重量%であり、芯鞘比率が面積比で1：1～5：

1である事の特徴とするポリ乳酸長繊維不織布である。

更に上述の発明の好ましい態様として平均繊維度が $1 \sim 15 \text{ d t e x}$ 、目付けが $10 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 、縦方向の引張強度が 30 N 以上である事の特徴とするポリ乳酸長繊維不織布である。

先ず第一の発明に係る発明を説明する。この発明では、芯にポリ乳酸を用い、鞘に芯成分より融点の低いポリ乳酸又はポリ乳酸より融点の低い他の生分解性ポリマーとポリ乳酸のブレンド物を用いて、且つ芯鞘比率が芯：鞘＝ $1 : 1 \sim 5 : 1$ （面積比）である。

上述の芯鞘構造を取る事により、芯分のポリ乳酸を十分に配向結晶させ、鞘部に芯成分より融点の低いポリ乳酸又はポリ乳酸より融点の低い他の生分解性ポリマーとポリ乳酸のブレンド物を用いる事でフィラメント間の部分融着を行う事で十分な引張り強度が得られるというようなメリットがある。

本発明の芯鞘繊維はその比率が面積比で芯：鞘＝ $1 : 1 \sim 5 : 1$ である事が必要である。鞘成分がこれより大きくなると引張強度が不十分であったり、熱ロールに融着し操作性が悪くなったり不適である。芯成分がこれより大きくなるとフィラメント間の部分融着が十分ではなく引張強度が低くなったり、長繊維不織布に毛羽が発生したりと不適である。

次に第二の発明について説明する。本発明に用いるポリ乳酸は直鎖状の構造を有する。すなわち分岐構造を殆ど持たないものである。従来の提案では、熔融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸を重合する際に少量の分岐剤を添加する事が行われていた。しかしながら、ポリ乳酸繊維の製造に際しては、原料樹脂の分岐構造は、通常のポリエステル繊維に比べて、はるかに紡糸操作性にマイナスに作用する事が本発明者等によって確認された。すなわち分岐構造が僅かでも存在するポリ乳酸は分岐構造が無い物に比べると引張強度が弱いという問題がある。

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸時の糸切れ等、紡糸操作性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

本発明に用いるポリ乳酸は、ポリマー中の S_n の含有量が 30 ppm 以下であ

る必要があり、好ましくは20ppm以下である。Sn系の触媒はポリ乳酸の重合触媒として使用されるが、30ppmを超える量存在すると、紡糸時に解重合が起きてしまい、紡糸操作性が著しく低下する。

Snの量を少なくする為には、重合時に使用する量を少なくしたり、チップを適当な液体で洗浄すればよい。

本発明に用いるポリ乳酸は、その相対粘度(η_{rel})が2.7~3.9である。この範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり、十分な引張強度を得る事ができず、逆に高くなると紡糸温度を上げねばならず、紡糸時の熱劣化が大きい。好ましくは、2.7~3.0がよい。

芯成分に用いるポリ乳酸はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメソラクチドを原料とするものであるが、L体の比率が98モル%以上のものであることが肝要である。これはL体の比率が下がると非晶構造になり、製造工程で配向結晶が進まず、得られる繊維の物性が劣る為である。特に引張強度が著しく低下し、実用上使用する事が不可能である。

鞘成分に用いるポリ乳酸は、芯部のポリ乳酸と融点差を持たせる為にL体の比率が96モル%以下である。好ましくはL体の比率が95~91モル%が好ましい。

又、鞘部に融着性を持たせる為に、芯分に使用するポリ乳酸より融点の低い1,4ブタンジオールとコハク酸から合成されるポリブチレンサクシネート重合体をウレタン結合により高分子量化したポリマーを10~50重量%ブレンドしたポリマーも好ましい。50重量%以上ではフィラメント間の融着性が高すぎ、熱ロールに不織布が融着してしまうなどの問題があり、紡糸・生産性は不十分である。

本発明に用いるポリマーには、必要に応じて、滑剤、酸化安定剤、熱安定剤などの各種添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加する事もできる。

芯鞘の比率は、芯鞘比率が面積比で1:1~5:1であることが必要である。鞘成分がこれより大きくなると引張強度が不十分であったり、熱ロールに長繊維不織布が融着し操作性が悪くなったり不適である。芯成分がこれより大きくなるとフィラメント間の部分融着が十分ではなく引張強度が低くなったり、長繊維不織布に毛羽が発生したりと不適である。

本発明の長繊維不織布の平均繊維度は $1 \sim 15 \text{ d t e x}$ である事が好ましい。 15 d t e x を超えると製造時の冷却性が悪くなったり、長繊維不織布の柔軟性がそこなわれ実用上問題がある。又、 1 d t e x 未満では紡糸時の糸切れが多発し、生産性が悪い。

次に第三の発明に係る発明について説明する。本発明に用いるポリ乳酸は先に述べた、第二の発明に用いるポリ乳酸と同等のものである必要がある。

又、本発明の鞘成分に用いられ得るブレンドポリマーは、1, 4-ブタンジオールとコハク酸から合成されるポリブチレンサクシネート重合体をウレタン結合により高分子量化したポリマーである。

このポリマーをポリ乳酸とブレンドして鞘成分とする場合、そのブレンド比率は、ポリ乳酸が $50 \sim 90$ 重量%である事が必要である。ポリ乳酸が 50 重量%未満であるとフィラメント間の融着が強すぎてシート状になったり、熱ローラーに長繊維不織布が融着して生産性が悪くなる、一方ポリ乳酸が 90 重量%を超えるとフィラメント間の融着が不十分で長繊維不織布に毛羽が発生し、引張強度が低く実際には使用できない。

本発明の芯鞘比率はその比率が面積比で芯：鞘 $= 1 : 1 \sim 5 : 1$ である事が必要である。鞘成分がこれより大きくなると引張強度が不十分であったり、熱ローラーに融着し操作性が悪くなったり不適である。芯成分がこれより大きくなるとフィラメント間の部分融着が十分ではなく引張強度が低くなったり、長繊維不織布に毛羽が発生したりと不適である。

なお、上述した三つ発明の長繊維不織布はその平均繊維度が $1 \sim 15 \text{ d t e x}$ 、その目付けが $10 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 、縦方向の引張強度が 30 N 以上ある事が好ましい。繊維度がこの範囲であれば十分な生産性が選られるので好ましい。又、目付けがこの範囲であれば柔軟性にも優れているので好ましく、縦方向の引張強度がこの範囲であれば各種加工工程で問題はなく好ましい。

本発明の長繊維不織布は例えば以下の方法により製造できる。引取り速度を 3000 m/分 以上 6000 m/分 以下で引き取りながら延伸して開織し、移動するワイヤー性補集用支持体上に補集・堆積させ、さらに熱ローラーにて、ロール温度を $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ でフィラメントを部分的に融着させる事により、長繊維

不織布を得る事が出来る。

引き取り速度がこの範囲にあると、配向結晶化が十分にすすみ、操作性に優れるので好ましい。

ロール温度は100℃～150℃が好ましい。150℃以上では芯分に使用するポリ乳酸の融点に近くなる為、ロールに不織布が融着し、生産性に問題がある。

(実施例)

以下、実施例により具体的に本発明を説明する。最初に、ポリマー物性の分析方法を紹介する。記載のないものは、既に紹介済みである。

(強伸度の測定)

試料から5cm×約20cmの試料片を採取した後、引張試験機に、掴み間隔10cmにして取り付け、引張速度20cm/分の速度で、試料片が切断した時の荷重(N)を測定する。

紡糸操作性は以下のように評価・測定した。

(生産性評価)

○：紡糸性・熱ロール通過性が良く、生産性は極めて良好である。

×：紡糸性・熱ロール通過性が悪く、連続生産は不可能である。

(実施例9-1～9-3)

実施例、比較例の製造条件は、紡糸温度230℃、引取り速度3000m/分で引取り、移動するワイヤー製補集用支持体上に補集・堆積させ、ロール温度を145℃で、平均織度2.2d tex、目付け30g/m²の長繊維不織布を製造した。

【表 9 - 1】

No. 9-	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
芯鞘面積比率	1:1	2:1	5:1	1:1	7:1	1:3
芯PLA						
L体(モル%)	98.4	99.2	98.7	98.4	98.4	98.4
芯PLA						
融点(℃)	170	172	171	170	170	170
鞘PLA						
L体(モル%)	94.0	92.0	94.0	97.0	93.0	93.2
鞘PLA						
融点(℃)	140	128	140	168	135	138
溶液粘度 η_{rel}	3.0	2.6	3.2	2.9	2.7	3.1
残存Sn量 (ppm)	17	20	13	16	21	13
分岐	無し	無し	無し	無し	無し	無し
たて引張強度 (N)	77.4	87.2	94.1	26.5	29.4	18.4
生産性	○	○	○	×	×	×

【表 9-2】

No. 9-	比較例			
	5	6	7	8
芯鞘面積比率	2 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
芯PLA L体(モル%)	98.3	98.6	98.6	93.8
芯PLA 融点 (°C)	170	170	171	140
鞘PLA L体(モル%)	93.7	94.2	93.8	98.6
鞘PLA 融点 (°C)	140	141	140	171
相対粘度 η_{rel}	2.9	2.3	3.7	2.9
残存Sn量 (ppm)	70	17	16	16
分岐	無し	無し	無し	無し
たて引張強度 (N)	19.6	22.5	24.5	19.5
生産性	×	×	×	×

表 9-1、9-2 から明らかなように、本発明の条件内で得られる長繊維不織布は強度等の物性、生産性に優れている。

比較例 9-1 は鞘成分の L 体の比率が高く、熱ロールでフィラメント間の部分融着が無く、不織布が毛羽立って不調であった。又鞘部の面積比が少ない比較例 9-2 もフィラメント間の部分融着が無く不調であり、比較例 9-3 は逆に鞘部の面積比が大きい為熱ロールに不織布が融着し不調であった。

分岐構造を持ったポリマーを使用した比較例 9-4 は分岐構造を持つ為に、十分な引張強度を得る事が出来なかった。

S n の残存量が多い比較例 9-5 は紡糸時に解重合が起きてしまい紡糸性が極

めて悪かった。

ポリマー粘度の低い比較例 9-6 は十分な引張強度を得る事が出来ず、逆にポリマー粘度の高い比較例 9-7 は紡糸温度を上げねばならず、紡糸時にポリマーが熱分解してしまい十分な引張強度を持った長繊維不織布を得る事が出来なかった。

比較例 9-8 は鞘成分の方が融点が高いポリマーを使用した結果であるが、鞘成分の融点が高く、熱ロールでのフィラメント間の部分融着が無く、長繊維スパンボンドに毛羽が発生してしまい生産性が悪く、十分な引張強度を持った長繊維不織布を得る事が出来なかった。

【表 9-3】

No. 9-	実施例		比較例	
	4	5	8	9
芯鞘面積比率	1 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 1
芯 PLA 体 (%)	98.3	98.6	98.5	98.6
鞘ブレンド率 (%)	20	40	5	70
相対粘度 η_{rel}	3.1	2.9	2.9	2.8
残存 Sn 量 (ppm)	13	18	13	16
分岐	無し	無し	無し	無し
たて引張強度 (N)	84.2	88.2	15.6	—
生産性	○	○	×	×

表 9-3 は、鞘成分の 1, 4 ブタンジオールとコハク酸から合成されるポリブチレンサクシネート重合体をウレタン結合により高分子量化したポリマー（商品名：ビオノーレ 融点 110℃）のブレンド比率を変えた結果であるが、本発明条件内のブレンド比率では問題はないが（実施例 9-4～9-5）、ブレンド比

率を上げた比較例 9-9 は熱ロールに不織布が融着し生産が不可能であり、ブレンド比率を下げた比較例 9-8 は熱ロールでフィラメント間の部分融着が無く、不織布が毛羽立って不調であった。

図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の延伸工程の概略図であり、第 2 図は、従来の延伸工程の概略図である。

図面の符号の内、1、2 はローラーヒーター、10 は未延伸糸、20 は延伸糸、21 はローラーヒーター、22 はプレートヒーター、23 はコールドローラーを示す。

産業上の利用可能性

本発明により、操作性に優れ、繊維物性に優れる、工業生産の実用上問題のないポリ乳酸からなる繊維製品とその製造方法が提供される。

請 求 の 範 囲

1. 主としてポリ乳酸からなる樹脂であって、直鎖状であり、L体が95モル%以上であり、すず(Sn)の含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であり、相対粘度(η_{rel})が2.7~3.9である事の特徴とする、ポリ乳酸樹脂。
2. 主としてポリ乳酸からなる樹脂であって、直鎖状であり、L体が95モル%以上であり、Snの含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であり、重量平均分子量(Mw)が120000~220000且つ数平均分子量(Mn)が60000~110000である事の特徴とする、ポリ乳酸樹脂。
3. 請求の範囲1又は2記載のポリ乳酸樹脂からなる事の特徴とするポリ乳酸繊維。
4. ポリ乳酸繊維を製造するに際して、請求の範囲1又は2に記載のポリ乳酸を用い、これを熔融紡糸する事の特徴とするポリ乳酸繊維の製造方法。
5. 直鎖状であり、L体が98モル%以上であり、Snの含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であり、相対粘度が2.7~3.9であるポリ乳酸樹脂からなる事の特徴とするマルチフィラメント
6. 直鎖状であり、L体が98モル%以上であり、Snの含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であり、Mw:120000~220000、Mn:60000~110000であるポリ乳酸樹脂からなる事の特徴とするマルチフィラメント。
7. 引張強度3.9cN/dtex以上、沸水収縮率が12%以下で、複屈折(Δn)が0.030以上、熱応力のピーク温度が85℃以上である請求の範囲5又は6記載のマルチフィラメント。
8. イナートが3.0以下、沸水収縮率が12%以下である、請求の範囲5記載のポリ乳酸マルチフィラメント。
9. ポリ乳酸マルチフィラメントを製造するに際して、請求の範囲5又は6に記載のポリ乳酸を用い、3000m/分以上5000m/分以下で紡糸した後、延伸温度100℃~125℃で、1.3倍以上延伸した後、125℃~150℃で

熱セットする事を特徴とするポリ乳酸マルチフィラメントの製造方法

10. ポリ乳酸マルチフィラメントを製造するに際して、請求の範囲5記載のポリ乳酸樹脂を原料として、ローラーヒーター(1)とローラーヒーター(2)の間で延伸した後、ローラーヒーター(2)で熱セットする延伸を行う事を特徴とするポリ乳酸マルチフィラメントの製造方法。

11. 請求の範囲1又は2記載のポリ乳酸樹脂からなることを特徴とするポリ乳酸ステープルファイバー。

12. 引張強度が 2.6 cN/dtex 以上、伸度が80%以下、120℃における熱収縮率が5.0%以下、捲縮数が4~18ヶ/25mmである請求の範囲11記載のポリ乳酸ステープルファイバー。

13. ポリ乳酸ステープルファイバーを製造するに際し、

請求の範囲1又は2記載のポリ乳酸樹脂を用い、600~1200m/分で紡糸した後、3.0~5.0倍に延伸し、110~150℃で熱処理する事を特徴とするポリ乳酸ステープルファイバーの製造方法。

14. 主としてポリ乳酸からなる樹脂であって、直鎖状であり、L体が95モル%以上であり、Snの含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であり、相対粘度が2.7~4.5であるポリ乳酸樹脂からなる事を特徴とするポリ乳酸モノフィラメント。

15. 主としてポリ乳酸からなる樹脂であって、直鎖状であり、L体が95モル%以上であり、Snの含有量が30ppm以下であり、モノマーの含有量が0.5重量%以下であり、Mwが120000~220000且つMnが60000~110000であるポリ乳酸樹脂からなる事を特徴とするポリ乳酸モノフィラメント。

16. 引張強度が 3.5 cN/dtex 以上、伸度が40.0%以下、沸水収縮率が10.0%以下、複屈折率 Δn が0.0250以上である、請求の範囲14又は15記載のポリ乳酸モノフィラメント。

17. ポリ乳酸モノフィラメントを製造するに際して、

請求の範囲14又は15記載のポリ乳酸樹脂を用い、220~250℃で紡糸し、70~100℃、延伸倍率6.0倍以上で延伸し、100~150℃で熱処理す

る事を特徴とするポリ乳酸モノフィラメントの製造方法。

18. 原料となるポリ乳酸樹脂が、直鎖状で、L体が95モル%以上であることを特徴とするフラットヤーン。

19. 該ポリ乳酸樹脂が、モノマーの含有量が0.5重量%以下である請求の範囲18記載のフラットヤーン。

20. 該ポリ乳酸樹脂が、Snの含有量が30ppm以下である請求の範囲18乃至19のいずれかに記載のフラットヤーン。

21. 該ポリ乳酸樹脂が、相対粘度が2.7~4.5である請求の範囲18乃至20のいずれかに記載のフラットヤーン。

22. 該ポリ乳酸樹脂が、 $M_w: 125000 \sim 230000$ 、 $M_n: 73000 \sim 116000$ であることを特徴とする請求の範囲18乃至20のいずれかに記載のフラットヤーン。

23. 引張強度が 2.6 cN/dtex 以上、伸度が40.0%以下、80℃で10分熱風処理後の収縮率が5.0%以下であることを特徴とする請求の範囲18乃至22のいずれかに記載のフラットヤーン。

24. 主としてポリ乳酸樹脂からなるフラットヤーンを製造する方法であって、請求の範囲18乃至22のいずれかに記載のポリ乳酸樹脂を用いることを特徴とする、ポリ乳酸組成物からなるフラットヤーンの製造方法。

25. フラットヤーンを製造する方法であって請求の範囲18乃至22のいずれかに記載のポリ乳酸樹脂を熔融押し、フィルムを成形した後、延伸温度80~130℃、延伸倍率4.0倍以上で延伸することを特徴とするポリ乳酸樹脂からなるフラットヤーンの製造方法。

26. 主としてポリ乳酸樹脂からなる仮燃糸であって、該ポリ乳酸中のモノマー含有量が0.5重量%以下である事を特徴とする、ポリ乳酸仮燃糸。

27. 該ポリ乳酸樹脂のL体が95モル%以上である、請求の範囲26記載のポリ乳酸仮燃糸。

28. 該ポリ乳酸樹脂が直鎖状である、請求の範囲26又は27記載のポリ乳酸仮燃糸。

29. 該ポリ乳酸樹脂の η_{rel} が2.7~3.9である、請求の範囲26乃至2

8 記載のポリ乳酸仮燃糸。

30. 該ポリ乳酸樹脂の S_n の含有量が 30 ppm 以下である、請求の範囲 26 乃至 29 記載のポリ乳酸仮燃糸。

31. 引張強度が 2.4 cN/dtex 以上である、請求の範囲 26 乃至 30 記載のポリ乳酸仮燃糸。

32. 伸縮復元率が 10% 以上である、請求の範囲 26 乃至 31 記載のポリ乳酸仮燃糸。

33. ポリ乳酸仮燃糸を製造するに際して、請求の範囲 26 乃至 30 記載のポリ乳酸樹脂からなり、 Δn が $0.010 \sim 0.035$ 、引張強度 S (cN/dtex) と破断伸度 E (%) が $15 \leq S \times \sqrt{E} \leq 23$ であるポリ乳酸未延伸糸を用い、延伸温度 110°C 以上、延伸倍率 $1.3 \sim 1.8$ で延伸同時仮燃加工を施す事を特徴とするポリ乳酸仮燃糸の製造方法。

34. 主としてポリ乳酸樹脂からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸樹脂が、L 体が 90 モル% 以上であり、相対粘度が $2.7 \sim 3.9$ であり、モノマー量が 0.5 重量% 以下であり、 S_n の含有量が 30 ppm 以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であることを特徴とするバインダー・ファイバー。

35. 主としてポリ乳酸樹脂からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸樹脂が、L 体が 90 モル% 以上であり、 $M_w: 120000 \sim 220000$ 、 $M_n: 60000 \sim 110000$ であり、モノマー含有量が 0.5 重量% 以下であり、 S_n の含有量が 30 ppm 以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であることを特徴とするバインダー・ファイバー。

36. 芯鞘型構造であって、芯部のポリ乳酸樹脂の L 体が 98 モル% 以上、鞘部のポリ乳酸樹脂の L 体が 90 モル% 以上であることを特徴とする請求の範囲 34 又は 35 に記載のバインダー・ファイバー。

37. 芯鞘型構造であって、芯部のポリ乳酸樹脂の L 体比率 C (モル%) と鞘部のポリ乳酸樹脂の L 体比率 S (モル%) が下記式を満足することを特徴とする請求の範囲 36 に記載のバインダー・ファイバー。

$$2 \leq C - S \leq 8$$

38. 引張強度が 2.6 cN/dtex 以上、伸度が 80% 以下、 80°C におけ

る熱収縮率が15.0%以下、捲縮数が4~18ヶ/25mmであることを特徴とする請求の範囲37に記載のバインダー・ファイバー。

39. 請求の範囲34乃至38のいずれかに記載のバインダー・ファイバーを製造するに際して、請求の範囲34又は35に記載のポリ乳酸組成物を用い、210~240℃の紡糸温度、600~1200m/分で紡糸した後、40~70℃の延伸温度で3.0~5.0倍に延伸し、60~90℃で熱処理する事を特徴とするポリ乳酸バインダー・ファイバーの製造方法。

40. ポリ乳酸を主体とし、芯鞘構造を持つ長繊維不織布であって、芯鞘比率が面積比で芯：鞘=1:1~5:1であり、鞘成分が芯成分より低い融点を有するポリ乳酸か、ポリ乳酸とポリ乳酸より低い融点を有する他の生分解性ポリマーのブレンド物である事を特徴とするポリ乳酸長繊維不織布。

41. ポリ乳酸を主体とし、芯鞘構造を持つ長繊維不織布であって、(a) 芯成分が直鎖状で、相対粘度が2.5~3.5であり、Snの含有量が30ppm以下であり、L体が98モル%以上のポリ乳酸であり、(b) 鞘成分が直鎖状で、相対粘度が2.5~3.5であり、Snの含有量が30ppm以下であり、L体が96モル%以下のポリ乳酸であり、芯鞘比率が面積比で芯：鞘=1:1~5:1である事を特徴とするポリ乳酸長繊維不織布。

42. 芯鞘構造を持つ長繊維不織布であって、(a) 芯成分が直鎖状で、相対粘度が2.5~3.5であり、Snの含有量が30ppm以下であり、L体が98モル%以上のポリ乳酸であり、(b) 鞘成分が直鎖状で、相対粘度が2.5~3.5であり、Snの含有量が30ppm以下であり、L体が98%以上のポリ乳酸と、1,4-ブタンジオールとコハク酸から合成されるポリブチレンサクシネート重合体をウレタン結合により高分子量化したポリマーのブレンド物でポリ乳酸の重量比が50~90重量%であり、芯鞘比率が面積比で芯：鞘=1:1~5:1である事を特徴とするポリ乳酸長繊維不織布。

43. 平均繊度が1~15dtex、目付けが10~200g/m²、縦方向の引張強度が30N以上である事を特徴とする請求の範囲40乃至42記載のポリ乳酸長繊維不織布。



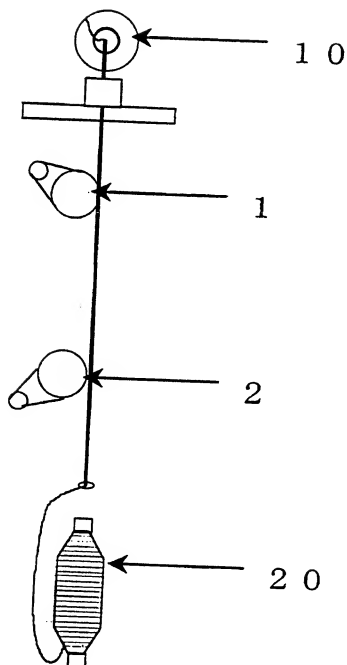
.

.

.

.

第 1 図





1

2

3

4

第 2 図

